群论及其在固体物理中的应用

● 徐婉棠 喀兴林 编著

● 高等教育出版社

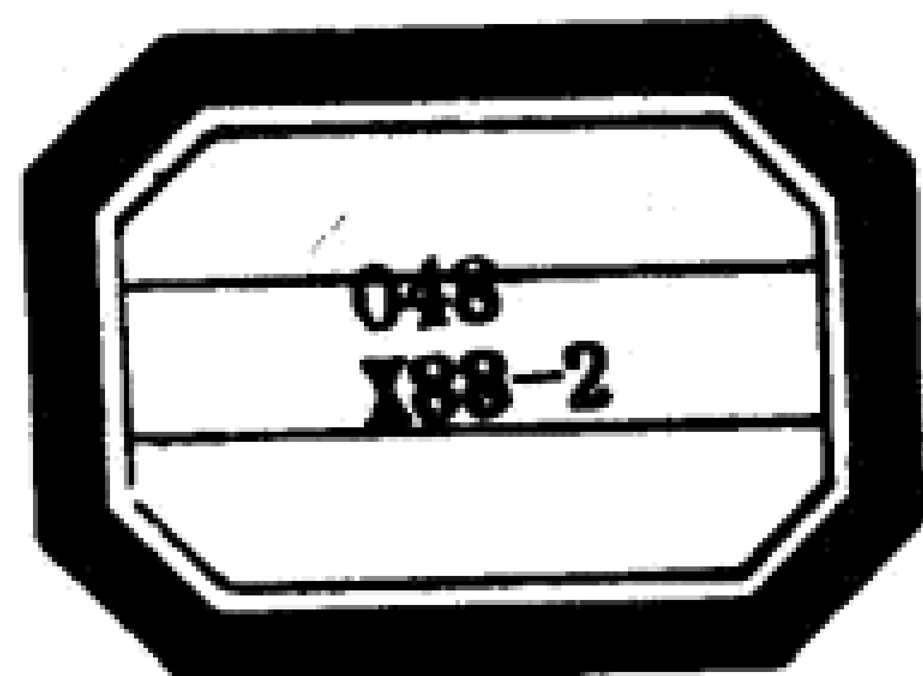
GROUP THEORY AND ITS APPLICATIONS IN SOLID STATE PHYSICS

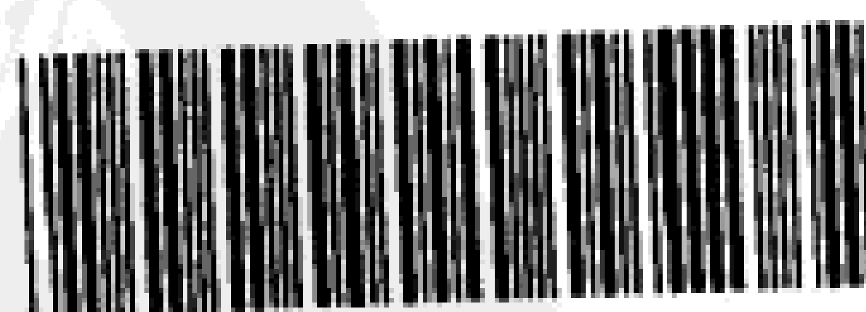


群论及其在固体物理中的应用

徐婉棠　喀兴林　编著







高等教育出版社



(京)112 号

图书在版编目(CIP)数据

群论及其在固体物理中的应用/徐婉棠,喀兴林编著 .
北京:高等教育出版社,1999
ISBN 7-04-006997-0

Ⅰ.群… Ⅱ.①徐… ②喀… Ⅲ.群论-应用-固体物理学 Ⅳ.048

中国版本图书馆 CIP 数据核字(98)第 28631 号

出版发行	高等教育出版社		
社　　址	北京市东城区沙滩后街 55 号	**邮政编码**	100009
电　　话	010-64054588	**传　　真**	010-64014048
网　　址	http://www.hep.edu.cn		
经　　销	新华书店北京发行所		
印　　刷	北京地质印刷厂		
开　　本	850×1168　1/32	**版　　次**	1999 年 6 月第 1 版
印　　张	16.5	**印　　次**	1999 年 6 月第 1 次印刷
字　　数	410 000	**定　　价**	15.70 元

内容提要

本书系作者在为研究生讲授群论的讲义的基础上编写的.

全书共分为八章.前两章讨论有限群及其表示的基本数学理论;第三、四章讨论点群在分析晶体宏观性质中的应用;第五章讨论群论与量子力学的关系;第六章讨论空间群的不可约表示及其在能带理论中的应用;最后两章介绍晶格动力学中的群论方法,色群及其表示理论.全书内容详尽,结构完整,特别是针对固体物理学中的问题讨论了群的性质和应用,有助于读者有效地应用群的知识,简洁地处理有关计算问题.

本书可供理科硕士研究生和高年级本科生作教材使用,亦可供有关科研人员参考.

前　言

群论是固体物理类和材料科学类各专业及化学有关专业攻读硕士学位研究生必须学习的课程，本书就是为此目的而编写的．本书不仅涉及一般的数学理论，还特别着重讨论群论在固体物理中的各种应用以及固体物理中要用到的各种群的性质，本书的起点是大学本科物理专业的量子力学和固体物理两课的知识，为更好地学习本书的后半部分，在学习本书的同时最好学习固体理论课．

本书第一、二两章讨论有限群及其表示的基本数学知识，在讲述中尽量避免过分数学化．在群的表示理论中根据群代数的思想引入了群元空间、表示矢量和类矢量等概念，从而较为简洁地证明了一些重要的定理，还讨论了特征标表的构造和不可约表示基函数的性质以及利用投影算符寻求表示基函数的方法．

第三章详细讨论了转动群及其不可约表示，从而使双群出现的物理和数学基础更为清楚．在讲述中有意地尽量不引用连续群的数学理论．在第四章中全面地讨论了 32 个晶体点群的构造、性质和特征标表，并对晶体点群只有 32 个这一点作了数学证明，最后给出了点群在分析晶体的宏观性质及分子振动谱时的应用．

第五章指出了群论在简化量子力学计算、定性地确定系统能级的简并度和跃迁的选择定则等方面的应用．第六章详细地讨论了空间群及其表示理论，并介绍了在分析能带的对称性质与能带计算中的应用．第七章进一步介绍了晶格动力学中的群论方法．最后，第八章介绍了含有反幺正算符的色群及其表示理论．

1979 年，中国科学院和教育部联合在昆明举办了“全国晶格动力学讨论班”，在班上喀兴林系统地讲授了群论，当时的讲义就是本书第一至五章的第一稿．后来徐婉棠对此进行了改写和补充，

并增写了六、七、八等三章，成为北京师范大学研究生课的讲义，并讲授多次，其间又经两次较大的改写，最后又经彻底重写，由徐、喀二人共同定稿.

作者们的水平，特别是数学水平有限，书中难免有不妥甚至错误之处，热诚希望广大读者不吝指出，以便改正.

徐婉棠

喀兴林

1995 年 6 月于北京师范大学

主要符号表

$\boldsymbol{a}_1$、$\boldsymbol{a}_2$、$\boldsymbol{a}_3$	晶格原胞的基矢
a_j	约化系数
$\overleftrightarrow{A}$	并矢
$\boldsymbol{b}_1$、$\boldsymbol{b}_2$、$\boldsymbol{b}_3$	倒格子的基矢
$c_{nr}, c(r, \varphi)$	绕 r 轴转过 $\varphi = \frac{2\pi}{n}$ 角
C_j	第 j 类
$\vec{C}_j$	类矢量
$\vec{\vec{C}}_j$	类和矢量
D_G	群 G 的表示
$D\Gamma$	色群的共表示
D_G^{disp}	群 G 的位移表示
$D_{\alpha\beta}\begin{pmatrix} l & l' \\ \kappa & \kappa' \end{pmatrix}$	力矩阵的矩阵元
$D_{\alpha\beta}\begin{pmatrix} & \boldsymbol{q} & \\ \kappa & & \kappa' \end{pmatrix}$	动力学矩阵的矩阵元
$\boldsymbol{e}_j$	力矩阵的本征矢
$e_\alpha\left(\begin{matrix} l \\ \kappa \end{matrix}\middle\vert j\right)$	$\boldsymbol{e}_j$ 的分量
$\boldsymbol{e}\begin{pmatrix} \boldsymbol{q} \\ j \end{pmatrix}$	动力学矩阵的本征矢
$e_\alpha\left(\kappa\middle\vert\begin{matrix} \boldsymbol{q} \\ j \end{matrix}\right)$	$\boldsymbol{e}\begin{pmatrix} \boldsymbol{q} \\ j \end{pmatrix}$的分量
E	单位元(恒等元)
G	群

G_0	空间群 G 的点群
$G(\boldsymbol{k})$	波矢群
$G_0(\boldsymbol{k})$	波矢点群
g	群 G 的阶
g_0	G_0 的阶
$g(\boldsymbol{k})$	波矢群 $G(\boldsymbol{k})$的阶
$g_0(\boldsymbol{k})$	波矢点群 $G_0(\boldsymbol{k})$的阶
H	群 G 的子群
$\hat{H}$	哈密顿算符
i	复数 $\mathrm{i}=\sqrt{-1}$
I	中心反演
$\overleftrightarrow{I}_0$	单位并矢
$\boldsymbol{k}$	波矢量
$\boldsymbol{G}_m$	倒格矢
$\boldsymbol{M}$	磁(色)群
N	晶体的原胞数
O_R	旋量函数的变换算符
P_R	标量函数的变换算符
$P^i_{\alpha\beta}$	投影算符
$P^i_{\alpha\alpha}$	准投影算符
P^i	特征标投影算符
Q	使 $\boldsymbol{k}$ 变换到 $-\boldsymbol{k}+\boldsymbol{G}_m$ 的群元
q_j	简正坐标
$Q\begin{pmatrix}\boldsymbol{q}\\ j\end{pmatrix}$	复简正坐标
R	群元
$\overleftrightarrow{R}$	与转动 R 相应的并矢
$\boldsymbol{R}$	群元空间的基矢

$\boldsymbol{R}_n$	格矢
$\boldsymbol{r}\begin{pmatrix} l \\ \kappa \end{pmatrix}$	第 l 个原胞中第 κ 个原子的位矢
S	群元、非正当转动算符
$\boldsymbol{S}$	群空间的基矢
$\hat{\boldsymbol{S}}$	自旋角动量算符
$\mathcal{S}$	子群、正规子群
s	子群 $\mathcal{S}$ 的阶
s_z	自旋的 z 分量
$\boldsymbol{t}_1$、$\boldsymbol{t}_2$、$\boldsymbol{t}_3$	晶格单胞的基矢
T	时间反演算符、动能算符
$\mathbf{T}$	平移群
$\mathbf{T}(\boldsymbol{k})$	波矢 $\boldsymbol{k}$ 的平移群
$\boldsymbol{u}\begin{pmatrix} l \\ k \end{pmatrix}$	第 l 个原胞中第 k 个原子偏离平衡位置的位移矢量
V	反对称算符，势能
$\vec{V}^{(i\alpha r)}$	表示矢量
$\boldsymbol{W}$	约化位移
$\eta\begin{pmatrix} \boldsymbol{q} \\ j \end{pmatrix}$	实简正坐标
σ	镜面反射，电导率
$\hat{\boldsymbol{\sigma}}$	泡利矩阵
σ_{h}	水平镜象
σ_{v}	垂直镜象
σ_{d}	平分两水平轴交角的垂直镜象
χ	特征标
Γ	布里渊区的中心点
Γ_G	群 G 的表示

责任编辑　李　昱
封面设计　刘晓翔
责任绘图　郝　林
版式设计　华立平
责任校对　马桂兰
责任印制　宋克学

目　　录

第一章

群的基本概念

§1.1 群

定义 有限或无限个数学对象(称为元或元素)A、B、C…的集合{A、B、C…},其中有一个与次序有关的运算方法(称为**群乘**),能从集合中任意两个元 A、B 得出确定的元 C(记为 $AB=C$),若满足下列四个条件,则这一集合称为**群**,用 G 表示,集合中的元素称为**群元**.

(1) 封闭性:集合中任意两个元的乘积(包括自身相乘)都在此集合之内;

(2) 结合律成立:

$$A(BC)=(AB)C \tag{1.1-1}$$

(3) 单位元存在:集合中存在单位元 E,使集合中的任意元 A 有

$$EA=AE=A \tag{1.1-2}$$

(4) 集合中每一元 A 有逆元 A^{-1}存在,满足

$$A^{-1}A=AA^{-1}=E \tag{1.1-3}$$

以上就是群的定义.

群元的数目称作**群的阶**,记作 g.若 g 为有限,则称作**有限群**,

否则就是**无限群**.在无限群中,若群元的数目是可数的无穷多,则称作**离散的无限群**;若群元的数目是不可数的无穷多,则称作**连续群**.我们主要讨论有限群.

群乘是将集合中的任两个元构成唯一的另一个元的一种运算,所以,群乘不一定是通常的代数运算中的乘法.群乘不一定满足交换律,即$\forall A_i, A_j \in G, A_iA_j = A_jA_i$,不一定成立.如果上式成立,则这个群就称作**交换群**或**阿贝尔群**.

由群的定义,可以得到群的几个基本性质.

(1) 单位元E的逆元仍为单位元本身.因为E的逆元为E^{-1},根据逆元的定义式(1.1-3),有

$$E^{-1}E = EE^{-1} = E$$

由单位元的定义式(1.1-2),有

$$EE^{-1} = E^{-1}E = E^{-1}$$

将上面两式相比,即得

$$E^{-1} = E \qquad (1.1-4)$$

(2) 逆元的逆就是群元本身,即A的逆元为A^{-1},而A^{-1}的逆元为A.因为

$$\begin{aligned}(A^{-1})^{-1} &= (A^{-1})^{-1}E = (A^{-1})^{-1}(A^{-1}A)\\ &= [(A^{-1})^{-1}A^{-1}]A = EA = A\end{aligned}$$

所以
$$(A^{-1})^{-1} = A \qquad (1.1-5)$$

(3) 乘积的逆元为

$$(AB)^{-1} = B^{-1}A^{-1} \qquad (1.1-6)$$

因为

$$
\begin{aligned}
(AB)^{-1} &= (AB)^{-1}E = (AB)^{-1}AEA^{-1} \\
&= (AB)^{-1}A(BB^{-1})A^{-1} \\
&= [(AB)^{-1}(AB)]B^{-1}A^{-1} = EB^{-1}A^{-1} = B^{-1}A^{-1}
\end{aligned}
$$

同样可以证明下式成立：

$$
(AB\cdots FG)^{-1} = G^{-1}F^{-1}\cdots B^{-1}A^{-1} \qquad (1.1-7)
$$

若干具体的群举例[2],[5],[11]　1. 取“数学对象”为普通的数.

(1) 全部正、负整数(包括零)的集合：群乘为代数的加法运算，单位元为零，任意群元为 $A = n$，其逆 $A^{-1} = -n$. 这是一个无限的阿贝尔群.

(2) 全部正、负实数的集合：群乘为数乘，单位元是 1，任意元 $A = n$，其逆 $A^{-1} = 1/n$. 当 $n \neq 0$ 时，$1/n$ 在集合内；当 $n = 0$ 时，$1/n$ 不在集合内. 因此，这个集合不是群.

(3) 如果将 0 从(2)的数集中去掉，这样的数集就构成群. 因为，这样一个集合中的任意两个元的乘积都不是 0，而是这个集合中的某一个确定的数. 所以，这个集合具有封闭性，且存在单位元、逆元，因此这个数集就是一个群. 而且也是一个阿贝尔群.

(4) 集合$\{1, -1\}$在数乘运算下构成一个群；集合$\{1, -1, \mathrm{i}, -\mathrm{i}\}$($\mathrm{i} = \sqrt{-1}$)亦构成群，这个群中的各个元是由($\mathrm{i}^k$)构成的，其中 $k = 0, 1, 2, 3$. 如果一个群的所有群元可以由某个元的幂来产生，那么这类群就称作**循环群**. $\{1, -1, \mathrm{i}, -\mathrm{i}\}$就是一个循环群. 显然，循环群都是阿贝尔群.

2. 取“数学对象”为方矩阵.

(1) 全部 $n \times n$ 矩阵. 群乘为矩阵乘法，单位元就是单位矩阵. 由于这个 $n \times n$ 矩阵的集合中亦包括了降秩方阵($\det \boldsymbol{A} = 0$)，而这种方阵是不存在逆矩阵的，所以这样的集合不构成群.

(2) 满足 $\det \boldsymbol{A} \neq 0$ 的全部 $n \times n$ 矩阵的集合构成群；满足 $\det \boldsymbol{A} = \pm 1$ 的全部 $n \times n$ 矩阵的集合亦构成群；满足 $\det \boldsymbol{A} = +1$

的全部 $n \times n$ 矩阵也构成群;但满足 $\det\boldsymbol{A} = -1$ 的全部 $n \times n$ 矩阵不构成群.因为 $\det(\boldsymbol{AB}) = \det\boldsymbol{A} \cdot \det\boldsymbol{B} = (-1)\cdot(-1) = 1$,表明若 $\boldsymbol{A}$ 及 $\boldsymbol{B}$ 都在集合中,但它们的乘积 $\boldsymbol{AB}$ 却不在集合中,这个集合不具有封闭性,所以不是群.

(3) 满足 $\det\boldsymbol{A} = \pm 1$ 的六个 3×3 矩阵的集合:

$$\boldsymbol{E} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad \boldsymbol{A} = \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad \boldsymbol{B} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{bmatrix}$$

$$\boldsymbol{C} = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad \boldsymbol{D} = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{bmatrix} \quad \boldsymbol{F} = \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

构成一个群,因为集合中任意两个元的乘积就是这六个元中之一,满足封闭性的要求.单位元及逆元都存在,如 $\boldsymbol{B}^{-1} = \boldsymbol{B}, \boldsymbol{D}^{-1} = \boldsymbol{F}$.另外,矩阵的乘法是满足结合律的.这个群称作 d_3 群.

我们把 d_3 群的元之间的乘积排成一个表:

表 1.1

		(右因子)					
		E	**A**	**B**	**C**	**D**	**F**
(左因子)	**E**	**E**	**A**	**B**	**C**	**D**	**F**
	A	**A**	**E**	**D**	**F**	**B**	**C**
	B	**B**	**F**	**E**	**D**	**C**	**A**
	C	**C**	**D**	**F**	**E**	**A**	**B**
	D	**D**	**C**	**A**	**B**	**F**	**E**
	F	**F**	**B**	**C**	**A**	**E**	**D**

这样的表,明确地给出群的运算规律,称为群的乘法表或简称**群表**.给出群表就完全给定了一个群.

(4) 下面六个 2×2 矩阵也构成一个群.

$$\boldsymbol{E}=\begin{bmatrix}1 & 0\\0 & 1\end{bmatrix}\quad \boldsymbol{A}=\begin{bmatrix}1 & 0\\0 & -1\end{bmatrix}\quad \boldsymbol{B}=\begin{bmatrix}-\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2}\\ \frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2}\end{bmatrix}$$

$$\boldsymbol{C}=\begin{bmatrix}-\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2}\\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2}\end{bmatrix}\quad \boldsymbol{D}=\begin{bmatrix}-\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2}\\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2}\end{bmatrix}\quad \boldsymbol{F}=\begin{bmatrix}-\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2}\\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2}\end{bmatrix}$$

这个群的乘法表与六个 3×3 矩阵组成的 d_3 群的乘法表相同.

3. 取"数学对象"为对称操作(变换).

对称操作是使具有几何形状的实体自身重合的操作.由对称操作的集合构成的群称作**对称性群**(或**变换群**),相继的两个操作定义为群乘,即 AB 定义为先进行操作 B,接着进行操作 A.

(1) 绕某一固定轴转动任意角度的操作组成的群,称作**轴转动群**.

以 $R(\theta)$表示转动 θ 角(按右手螺旋的方向)的操作,绕同一轴转 θ'角的操作记作 $R(\theta')$,显然,

$$R(\theta')R(\theta)=R(\theta'+\theta)$$

$R(\theta'+\theta)$是绕相同轴转动 $\theta'+\theta$ 角的操作,是绕该轴转动操作的集合中的一个元.$R(\theta)$的逆就是绕同一轴转过 $-\theta$ 角(亦即按左手螺旋方向转过 θ 角)的操作,即 $R^{-1}(\theta)=R(-\theta)$.

轴转动群是无限的阿贝尔群.

(2) 使正三角形自身重合的对称操作构成群.

如图 1.1 所示的正三角形,有六个转动操作可以使之自身重合.分别绕 A、B、C 轴转动 π 角的操作,记作 A、B、C;绕垂直于三角形平面的轴逆时针转动 $2\pi/3$ 角的操作记作 D;F 则是绕相同的轴按顺时针方向转动 $2\pi/3$ 角的操作;不动操作 E 则是单位元.

将上述六个操作之间的群乘关系列成表,可以看出,这六个操作的集合具有封闭性,存在逆元,群乘满足结合律,因此构成群,这个群称作 D_3 群,其群表如下:

表 1.2

	E	A	B	C	D	F
E	E	A	B	C	D	F
A	A	E	D	F	B	C
B	B	F	E	D	C	A
C	C	D	F	E	A	B
D	D	C	A	B	F	E
F	F	B	C	A	E	D

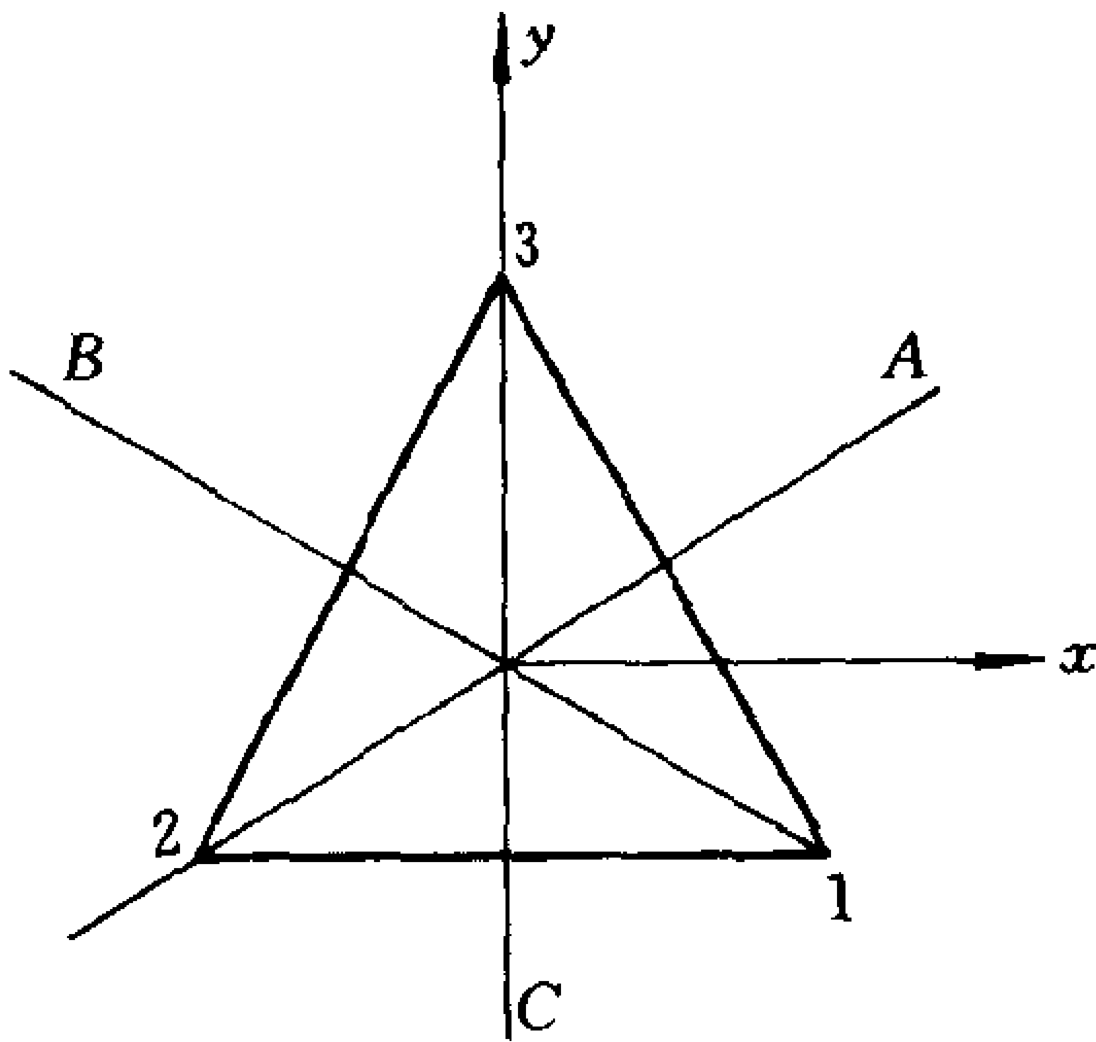


图 1.1

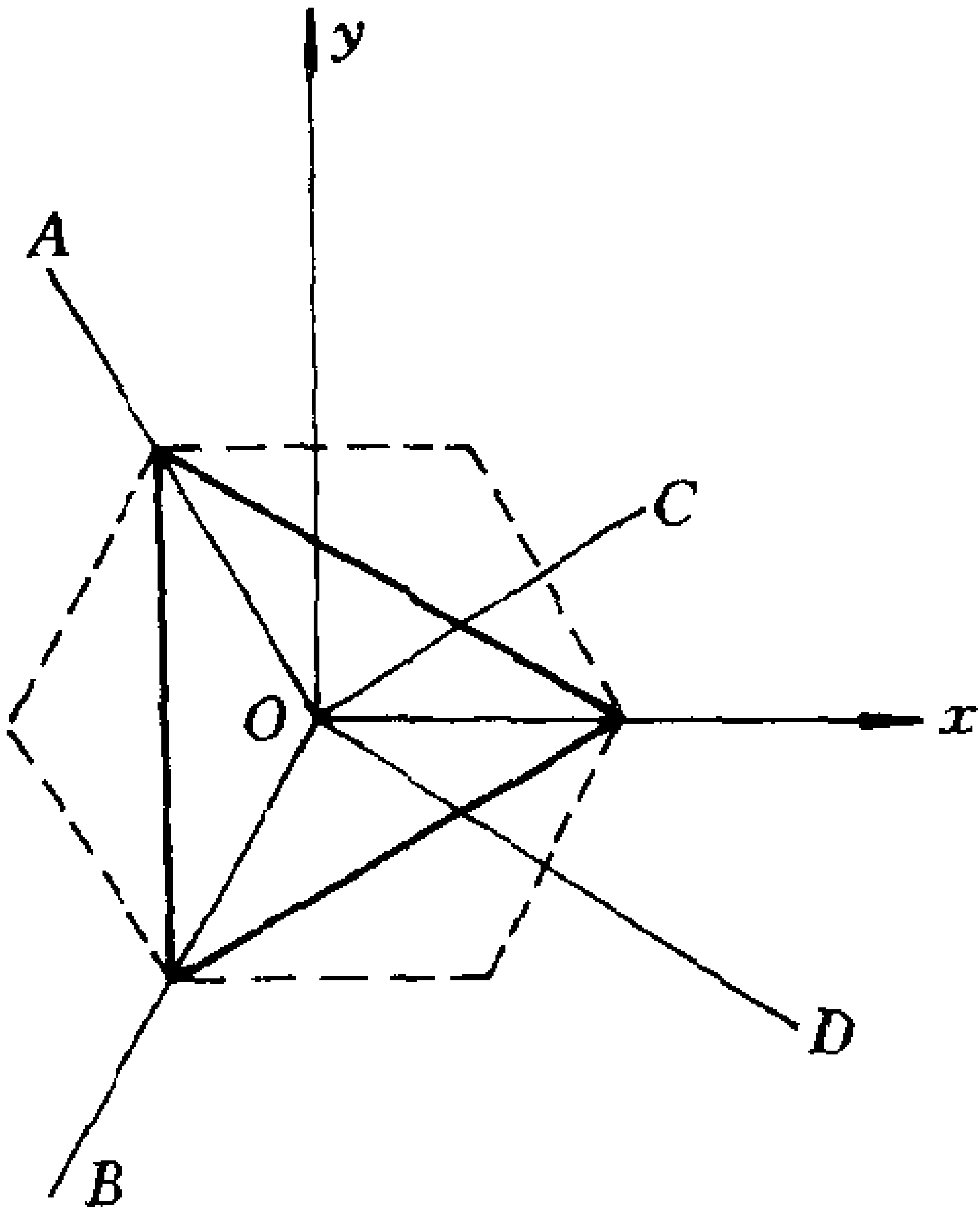


图 1.2

如果考虑到中心反演 I 的操作,那么使正三角形(或正三角柱)自身重合的操作可以这样来选取.其中坐标系的选取如图 1.2,Oz 轴垂直于纸面,另有四个轴 OA、OB、OC、OD 与 Oz 轴垂直而位于 Oxy 平面上,而且,OA 与 OC、OB 与 OD 互相垂直.正三角形的三个顶点位于 Ox、OA 及 OB 轴上.这样,对称操作就可选为:

E:不动操作,是单位元;

Ic_{2y}、Ic_{2C}及Ic_{2D}:分别是绕 Oy、OC 及 OD 轴转动 π 角后,接着进行反演操作;这些操作分别等效于在含 Oz 轴而垂直于 Oy,OC 及 OD 轴的面所作的**镜面反射**.

c_{3z}、c_{3z}^{-1}:分别是绕 Oz 轴按右手螺旋及左手螺旋转动 $2\pi/3$ 角的操作.

将各操作的群乘关系列成表,可见上述六个对称操作的集合满足群的定义,这个群称作 C_{3v}群,这个群是一个非阿贝尔群.

C_{3v}群的群表如下:

表 1.3

	E	Ic_{2y}	Ic_{2C}	Ic_{2D}	c_{3z}	c_{3z}^{-1}
E	E	Ic_{2y}	Ic_{2C}	Ic_{2D}	c_{3z}	c_{3z}^{-1}
Ic_{2y}	Ic_{2y}	E	c_{3z}	c_{3z}^{-1}	Ic_{2C}	Ic_{2D}
Ic_{2C}	Ic_{2C}	c_{3z}^{-1}	E	c_{3z}	Ic_{2D}	Ic_{2y}
Ic_{2D}	Ic_{2D}	c_{3z}	c_{3z}^{-1}	E	Ic_{2y}	Ic_{2C}
c_{3z}	c_{3z}	Ic_{2D}	Ic_{2y}	Ic_{2C}	c_{3z}^{-1}	E
c_{3z}^{-1}	c_{3z}^{-1}	Ic_{2C}	Ic_{2D}	Ic_{2y}	E	c_{3z}

如果将对称操作用相应的变换矩阵来表示,就得到:

$$\boldsymbol{R}(E)=\begin{bmatrix}1 & 0 & 0\\ 0 & 1 & 0\\ 0 & 0 & 1\end{bmatrix} \qquad \boldsymbol{R}(Ic_{2C})=\begin{bmatrix}-\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} & 0\\ \frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2} & 0\\ 0 & 0 & 1\end{bmatrix}$$

$$\boldsymbol{R}(Ic_{2D})=\begin{bmatrix}-\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} & 0\\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2} & 0\\ 0 & 0 & 1\end{bmatrix} \qquad \boldsymbol{R}(Ic_{2y})=\begin{bmatrix}1 & 0 & 0\\ 0 & -1 & 0\\ 0 & 0 & 1\end{bmatrix}$$

$$\boldsymbol{R}(c_{3z}) = \begin{bmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \qquad \boldsymbol{R}(c_{3z}^{-1}) = \begin{bmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

这表明上述六个 3×3 的矩阵亦构成群，且其群表与 D_3 群的相同.

(3) 使正方形自身重合的对称操作的集合构成群，称作 C_{4v} 群.

坐标系的选取如图 1.3，Oz 轴是垂直于纸面的轴. 使正方形不变的操作共有 8 个，它们是：

E：恒等操作.

c_{2z}：绕 z 轴转过 180°；

c_{4z} 和 c_{4z}^{-1}：绕 z 轴按右手螺旋方向分别转 90°和 270°；

c_{2x} 和 c_{2y}：分别绕 x 轴和 y 轴转过 180°；

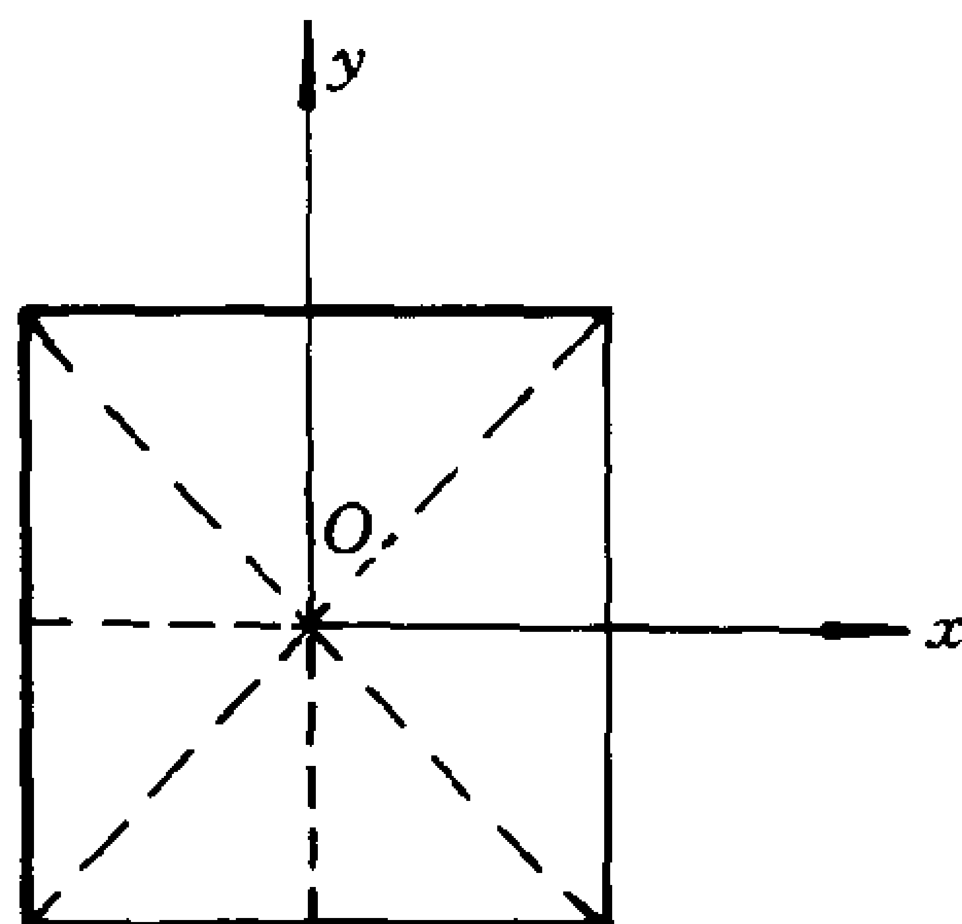


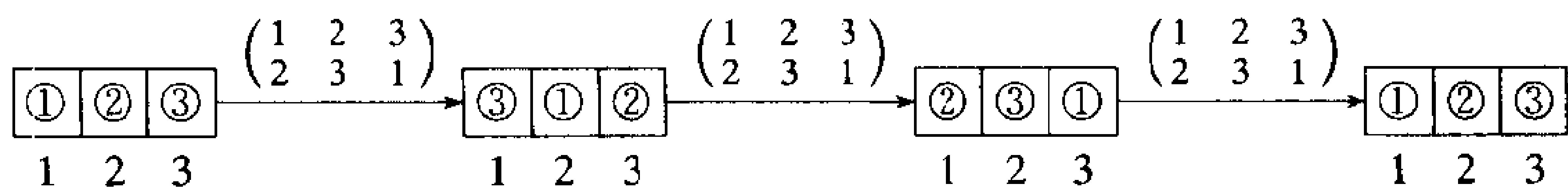
图 1.3

Ic_{2xy} 和 $Ic_{2x\bar{y}}$：分别绕 $(\boldsymbol{i}+\boldsymbol{j})$ 轴和 $(\boldsymbol{i}-\boldsymbol{j})$ 轴转过 180°后再作中心反演；它们分别等效于含 Oz 轴而垂直于 $(\boldsymbol{i}+\boldsymbol{j})$ 轴及 $(\boldsymbol{i}-\boldsymbol{j})$ 轴的面的镜象操作.

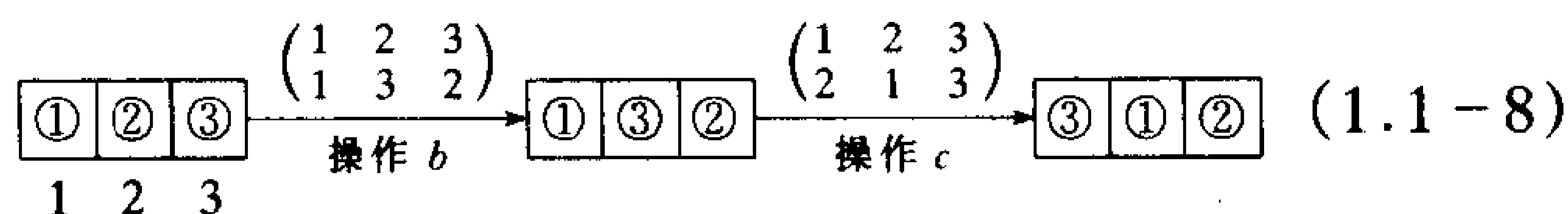
可以证明，这 8 个对称操作的集合组成一个群.

4. 以 n 个不同的个体互换位置的操作作为"数学对象"，这些操作的集合构成群，称作 n 阶**置换群**，又称**排列群**，记作 P_n 群，群的阶 $g=n!$. n 阶置换群群元记作 $\begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 & \cdots & n \\ \alpha_1, & \alpha_2, & \alpha_3, & \cdots & \alpha_n \end{pmatrix}$，其中 $1,2,3,\cdots,n$ 表示原来位置；$\alpha_1,\alpha_2,\alpha_3,\cdots,\alpha_n$ 表示新位置，记号的意义为：将位置 1 中的个体放到位置 α_1；将位置 2 中的个体放到位置 α_2；……将位置 n 中的个体放到位置 α_n. 例如，三个个体

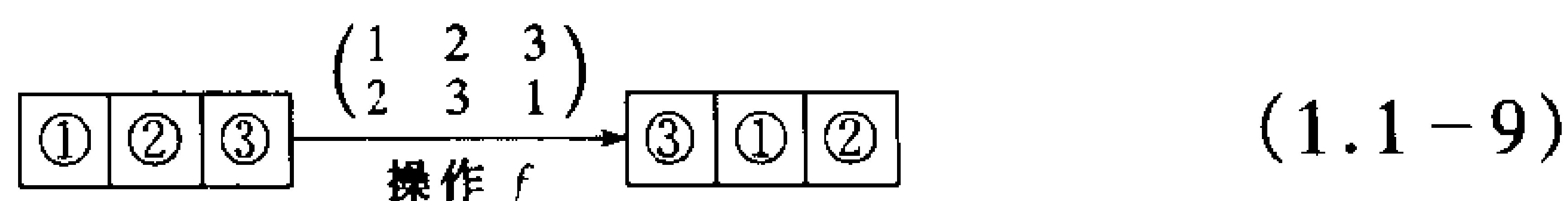
①,②,③的置换操作$\begin{pmatrix}1 & 2 & 3\\ 2 & 3 & 1\end{pmatrix}$



群乘 $cb=f$,表示先进行置换操作 b,再进行操作 c,其结果与直接进行置换操作 f 是一样的. 例如:$c=\begin{pmatrix}1 & 2 & 3\\ 2 & 1 & 3\end{pmatrix}$, $b=\begin{pmatrix}1 & 2 & 3\\ 1 & 3 & 2\end{pmatrix}$, $f=\begin{pmatrix}1 & 2 & 3\\ 2 & 3 & 1\end{pmatrix}$.



(1.1-8)



(1.1-9)

比较式(1.1-8)和(1.1-9),得 $cb=f$,即

$$\begin{pmatrix}1 & 2 & 3\\ 2 & 1 & 3\end{pmatrix}\begin{pmatrix}1 & 2 & 3\\ 1 & 3 & 2\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}1 & 2 & 3\\ 2 & 3 & 1\end{pmatrix} \qquad (1.1-10)$$

置换操作也可用循环表示法来表述,这样写起来简单些. 如$\begin{pmatrix}1 & 2 & 3 & 4 & 5\\ 3 & 5 & 2 & 1 & 4\end{pmatrix}$这个操作是把位置 1 中的东西改放在位置 3 中,把位置 3 中的东西改放在位置 2 中. 把位置 2 中的东西改放在位置 5 中,位置 5 中的东西改放在位置 4 中,位置 4 中的东西改放在位置 1 中. 即 1→3→2→5→4→1,构成一个循环,所以这个操作可简写成(1 3 2 5 4)或(3 2 5 4 1)……等.

在循环表示法中每一数字后面的数字,即原来表示法中这个数字下面的数字. 循环表示法还可以写成这样的形式:

$$\begin{pmatrix}1 & 2 & 3 & 4 & 5\\ 3 & 1 & 2 & 5 & 4\end{pmatrix}\text{可以写成}(132)(45)$$

$$\begin{pmatrix}1 & 2 & 3 & 4 & 5\\1 & 3 & 5 & 2 & 4\end{pmatrix}$$可以写成(1)(2354)=(2354)

即单独一个数字的括号可以省去.

现在来看三个对象的各种置换操作所形成的 P_3 群.对照图1.1,图中的1,2,3为三个固定于空间的位置.各种置换操作可表示为:

$$E=\begin{pmatrix}1 & 2 & 3\\1 & 2 & 3\end{pmatrix}\quad A=\begin{pmatrix}1 & 2 & 3\\3 & 2 & 1\end{pmatrix}\quad B=\begin{pmatrix}1 & 2 & 3\\1 & 3 & 2\end{pmatrix}$$

$$C=\begin{pmatrix}1 & 2 & 3\\2 & 1 & 3\end{pmatrix}\quad D=\begin{pmatrix}1 & 2 & 3\\3 & 1 & 2\end{pmatrix}\quad F=\begin{pmatrix}1 & 2 & 3\\2 & 3 & 1\end{pmatrix}$$

用循环法来表示就有 $E=(1)(2)(3)$,$A=(1\ 3)(2)=(1\ 3)$,$B=(1)(2\ 3)=(2\ 3)$,$C=(1\ 2)(3)=(1\ 2)$,$D=(1\ 3\ 2)$,$F=(1\ 2\ 3)$.写出 P_3 群的群表如下:

表 1.4

	(1)(2)(3)	(12)	(23)	(13)	(132)	(123)
(1)(2)(3)	(1)(2)(3)	(12)	(23)	(13)	(132)	(123)
(12)	(12)	(1)(2)(3)	(123)	(132)	(13)	(23)
(23)	(23)	(132)	(1)(2)(3)	(123)	(12)	(13)
(13)	(13)	(123)	(132)	(1)(2)(3)	(23)	(12)
(132)	(132)	(23)	(13)	(12)	(123)	(1)(2)(3)
(123)	(123)	(13)	(12)	(23)	(1)(2)(3)	(132)

这个群表与前面给出的 D_3 群的群表相同.这是显然的,因为在对称操作下,三角形的位置改变后而又自身重合,这个过程相当于改变正三角形三个顶角的位置,而这就是三对象的置换操作.

四对象的置换群 P_4,群的阶 $g=4!\ =24$,这个群与正四面体的全部对称操作构成的 T_d 群亦有相同的群表.原因在于正四面体的每一个对称操作,相当于正四面体顶角位置的改变.

重排列定理[3][5]　从群表可以看到，一个群的全部元，在群表中的每一行和每一列都要出现，而且只出现一次，只是次序不同，这是一个普遍的性质，称为**重排列定理**或**群表定理**. 其数学表述如下：

有 g 阶的群 $G=\{E,A_2,A_3,\cdots,A_g\}$，取群中任一元 A_k 左乘或右乘全部群元，得到如下 g 个元：

(1) $A_kG=\{A_k,A_kA_2,A_kA_3,\cdots,A_kA_g\}$

(2) $GA_k=\{A_k,A_2A_k,A_3A_k,\cdots,A_gA_k\}$

群中每一个元都出现在(1)及(2)中，而且只出现一次.

以(2)为例来证明这个定理.

第一步：取 X 为群中任一元，证明 X 必出现.

已知群 G 中存在群元 A_k 及 X，A_k^{-1} 亦必在其中，所以，G 中必有一群元为 XA_k^{-1}，令 $XA_k^{-1}=A_r$，于是 $X=A_rA_k$. 已知 A_r，A_k 是(2)中的元，故 X 出现在(2)中.

第二步：证明 X 不能出现两次.

假设有另一个群元 A_s，使得 $A_sA_k=X$ 出现在(2)中. 由于已知 $X=A_rA_k$，因此，$A_rA_k=A_sA_k$. 而 $A_r=A_r(A_kA_k^{-1})=(A_rA_k)A_k^{-1}=(A_sA_k)A_k^{-1}=A_s$. 可见，$X$ 只能在(2)中出现一次.

重排列定理的一个重要推论是：如果 f 是群元 $A\in G$ 的任意函数，那么，对所有群元求和时，必有

$$\sum_{A\in G}f(A)=\sum_{A\in G}f(AB)=\sum_{A\in G}f(BA) \qquad (1.1-11)$$

其中 A，B 均为群 G 的元.

下面举出几个抽象的低阶群全部可能的群表.

二阶群：$G=\{E,A\}$

据单位元的定义，即可确定群表的第一行及第一列为：$EE=E$；$EA=AE=A$. 根据重排列定理，必然是 $AA=E$. 所以，二阶群

仅有一种群表,如表 1.5 所示.这种群可以由 $A, A^2=E$ 产生,所以是循环群,也是阿贝尔群.群 $G=\{1,-1\}$ 及群 $C_i=\{E,I\}$(I 是空间反演操作,即将 $\boldsymbol{r}$ 变成 $-\boldsymbol{r}$ 的变换)就是这样的群.

表 1.5

	E	A
E	E	A
A	A	E

三阶群:$G=\{E,A,B\}$

根据单位元的定义,仍可写出群表的第一行和第一列,如表 1.6 所示.根据重排列定理,可以确定虚线框内的各群元.例如,考虑群表中的第二行,$AB=?$,仅从第二行看,AB 可等于 B 或 E;而从第三列看,AB 只能等于 A 或 E,所以有 $AB=E$.根据重排列定理,必有 $AA=B$.这样第三行就很容易确定为 $BA=E$, $BB=A$,因此,$B^3=B(BB)=BA=E$.由群表亦可看到:$A^3=A(AA)=AB=E$.这表明,三阶的群都是循环群,只有一种群表,且 $A^{-1}=B=A^2$,所以,这种群可表示为 $G=\{E,A,A^2\}$.绕某固定轴转动 $2\pi/3$, $-2\pi/3$及不动操作所构成的轴转动群 C_3 群就属这种群.

表 1.6

	E	A	B
E	E	A	B
A	A	B	E
B	B	E	A

四阶群:$G=\{E,A,B,C\}$.

表 1.7(a)

	E	A	B	C
E	E	A	B	C
A	A	B	C	E
B	B	C	E	A
C	C	E	A	B

表 1.7(b)

	E	A	B	C
E	E	A	B	C
A	A	E	C	B
B	B	C	E	A
C	C	B	A	E

利用重排列定理,可以确定四阶群的群表有两种.一种是四阶的循环群,其群表如表 1.7(a)所示,其中的 $B=A^2, C=BA=A^3$,所以 $G=\{E,A,A^2,A^3\}$.另一种四阶群是非循环群,其群表如表 1.7(b)所示.

群元的阶 α 从有限群的群表可以看出,其群元自乘若干次后必等于单位元 E,这是有限群群元的一个普遍性质.

定义群元 A 的 n 次幂 A^n 为 A 自乘 n 次;A 的负 n 次幂 $A^{-n}=(A^{-1})^n=(A^n)^{-1}$.于是,

$$A^{-1}A=E=A^0 \qquad (1.1-12)$$

若群元 A 的所有的幂都是不同的,那么 A 是无限阶的.若 A 不是无限阶的,则在连续取 A 的幂的时候,必然存在两个整数 r 及 s(设 $r>s$),使得 $A^r=A^s$. 以 A^{-s} 右乘之,得 $A^{r-s}=E$,且 $r-s>0$ 是正整数.就是说有限群的群元 A 自乘若干次($r-s$ 次)后,就等于单位元 E.如果有一个最小的正整数 α,使 $A^\alpha=E$,α 就称作群元 A 的阶.例如,在 D_3 群中,$A^2=B^2=C^2=E$,所以群元 A、B、C 的阶都是 2,而 $D^3=F^3=E$,所以 D、F 是三阶的群元.

如果群元 A 的阶是 α,那么 A 的不同次幂

$$A^\alpha=(A^0=E,A,A^2,\cdots,A^{\alpha-1})$$

共有 α 个元素,它们必是彼此不同的.因为如果它们之间存在相同的元素,如 $A^r=A^s$,且 r 及 s 均小于 α,这样,$A^{r-s}=E$,而 $r-s<\alpha$,这与 A 是 α 阶的前提矛盾,因而不成立.

如果存在一个正整数 k,使 α 阶的群元 A 有 $A^k=E$,那么,k 必为 α 的整数倍,即 k 可被 α 整除.因为,根据群元阶的定义,必存在 $k\geqslant\alpha$.这样,就可将 k 写成 $k=p\alpha+q$,其中 p,q 为正整数,且 $p\geqslant1,0\leqslant q<\alpha$.于是,

$$A^k=A^{p\alpha+q}=A^{p\alpha}A^q=(A^\alpha)^pA^q=A^q=E$$

根据式(1.1-12),$q=0$,于是 $k=p\alpha$.

生成元(或称生群元) 从群的定义可见,群 G 完全由其乘法

表所表出.但是,在确定群的乘法表时却可以不必知道 G 的全部元,只要知道群 G 的部分元 $R,S,\cdots$ 及其运算规则,即可以写出完整的乘法表.也就是说,由群 G 的一个最小的群元的集合(如 R, $S,\cdots$)及其乘法关系就可以构造出一个群.这个最小的群元的集合中的元就称作群 G 的**生成元**,它们间的群乘关系称作**生成关系**.

例如 d_3 群有六个群元,但可以由群元 $\boldsymbol{D}$ 和 $\boldsymbol{A}$ 二个元来确定整个群表,所以,d_3 群的生成元是 $\boldsymbol{D},\boldsymbol{A}$(因为 $\boldsymbol{E}=\boldsymbol{A}^2,\boldsymbol{C}=\boldsymbol{AD}$, $\boldsymbol{B}=\boldsymbol{DA},\boldsymbol{F}=\boldsymbol{D}^2$),生成关系就是矩阵的乘法规则.

又如已知群的一个元是 A,那么它的所有整数次幂亦必为群中的元,这样从 A 就可以生成新的元 $A^2,A^3,\cdots\cdots$ 直到 $A^n=E$.比 n 更高的 $n+k$ 不再生成新的群元,因为 $A^{n+k}=A^k$.这样,群的元就是 $A,A^2,A^3,\cdots,A^n=E$.这个群是 n 阶循环群.

再一个例子是从两个群元 A 与 B 及生成关系 $A^2=B^3=(AB)^2=E$ 构造一个群.

由于 $A^2=E,B^3=E$,这个群必须包括 E、A、B 及 B^2,同时还会包含 A,B 及 B^2 的所有乘积.AB 及 BA 是由生成元产生的两个新群元,因为 A 与 B 是不对易的.这可证明如下:若 A 与 B 可对易,从 $(AB)^2=E$,得

$$E=AB\,AB=A^2B^2=B^2$$

但这不符合生成关系,所以 $AB\neq BA$.

$(AB)B=AB^2$ 是群中的元.$(AB)^2=E$ 所以 $(AB)^{-1}=AB$,或 $AB=B^{-1}A^{-1}=B^{-1}A$(因为 $A^2=E$,所以 $A^{-1}=A$).从 $B^3=E$,得 $B^{-1}=B^2$,因此,$AB=B^2A$,而

$$(AB)B=B^2AB=B^2B^2A=BA$$

于是,由群元 A 与 B 及其生成关系所构成的群是六阶的,其群元为 E,A,B,B^2,AB,BA,其乘法表为:

表 1.8

	E	A	B	B^2	AB	BA
E	E	A	B	B^2	AB	BA
A	A	E	AB	BA	B	B^2
B	B	BA	B^2	E	A	AB
B^2	B^2	AB	E	B	BA	A
AB	AB	B^2	BA	A	E	B
BA	BA	B	A	AB	B^2	E

群的生成元的选择不是唯一的,同一个群可以有各种不同的生成元,如上例的生成元可选$\{A,B\}$,也可选$\{A,B^2\}$,$\{A,AB\}$,$\{B,AB\}$等.

§1.2 子群和陪集

子群 群 G 中的一些元的集合 S,若在相同的群乘定义下又构成群,则 S 称作群 G 的**子群**.

由于群乘定义未变,结合律肯定满足.所以,判断群中一个子集是否构成子群,主要检查子集中是否存在单位元、逆元以及各元间的乘积是否仍在子集中(封闭性).对于有限群,只要证明子集具有封闭性,这个子集就是有限群的子群(参看本章习题 19).

定义一个集合 η 同一个元 X 的乘积 ηX(或 $X\eta$)为一个集合,其中包含 X 右乘(左乘)η 中一切元的乘积;定义两个集合 η 及 ξ 的乘积 $\eta\xi$(或 $\xi\eta$)为一个集合,其中包括 η 中一切元同 ξ 中一切元的所有乘积,如出现重复的元,只取一次;定义两个集合相等,只要等式两边的集合所包含的元是一样的,而元的排列秩序可以不同.于是子群 S 的封闭性可以表示为

$$SS = S$$

关于子群的例.

1. 在正三角形对称群 D_3 群中,$\{E,D,F\}$是一个子群,$\{E,$

$A\}$、$\{E,B\}$和$\{E,C\}$都是子群,它们的群表是

表 1.9

(a)

	E	D	F
E	E	D	F
D	D	F	E
F	F	E	D

(b)

	E	A
E	E	A
A	A	E

(c)

	E	B
E	E	B
B	B	E

(d)

	E	C
E	E	C
C	C	E

2. D_{2d}群(见本章习题 7)的子群为$\{E,c_{2z},c_{2x},c_{2y}\}$,$\{E,c_{2z},\sigma_{d_1}、\sigma_{d_2}\}$,$\{E,c_{2z},Ic_{4z},Ic_{4z}^{-1}\}$都是四阶子群、$\{E,c_{2z}\}$是二阶子群.

根据子群的定义,任何一个群都存在两个**平庸子群**,一个是仅由单位元 E 构成的子群,另一个是群 G 本身.上面所举的例子都不是平庸子群,这样的子群称作**真子群**.

陪集 1. 定义

设 S 是群 G 中的子群,其群元是$\{E,S_2,\cdots,S_s\}$,取群 G 中不属于子群 S 的一个元 X 右乘子群的所有元,所得的集合 SX 为

$$SX=\{EX,S_2X,\cdots,S_sX\} \tag{1.2-1}$$

称作子群关于 X 的**右陪集**.

同样可以定义**左陪集** XS.

若 $X\in S$,则根据重排列定理,有

$$SX=XS=S \tag{1.2-2}$$

这仍是子群本身,不称为陪集.

例:在 D_3 群中,子群$\{E、D、F\}$只有一个陪集$\{A、B、C\}$,而子群$\{E、A\}$关于 B 的左陪集是$\{B、D\}$,右陪集是$\{B、F\}$;关于 C 的左陪集是$\{C、F\}$,右陪集是$\{C、D\}$.由此看出,由相同元形成的左陪集与右陪集并不总是相同的.

2. 几条有关陪集的定理.证明是针对右陪集给出的,但得到

的结论可同样适用于左陪集.

(1) 若 X 不是 S 的一个元,那么 SX 不是一个群.

证:若 SX 是一个群,那么它必包含有单位元 E,且必然存在 S 的一个元 S_m,使得 $S_mX = E$ 成立.这就意味着 $X = S_m^{-1}$,因为 $S_m^{-1} \in S$,因此 $X \in S$.这与最初假设 X 不是 S 的一个元是矛盾的.所以,SX 不是一个群.

(2) G 中的每一个元必然落在子群或某一个右陪集中.

证:令 $X \in G$ 是任意群元,那么,X 必然是 SX 中的一个元.因为取 S 中的单位元 E,则有 $EX = X$. $X \in G$ 而不属于 S 时,X 是右陪集 SX 的元;$X \in S$ 时,X 就落在子群 S 内.

(3) 每一个右陪集包含 s 个不同的元.即在集合 SX 的 s 个元中,没有相同的元存在.

证:假设在子群 S 中,群元 $S_m \neq S_n$,但在右陪集 SX 中却有 $S_mX = S_nX$,那么以 X^{-1} 右乘 $S_mX = S_nX$,则有 $S_m = S_n$,与假设相矛盾,故得证.

(4) 两个右陪集 SX 及 SY,要么所含的元完全相同,要么完全没有共同的元.

证:我们证明若 SX 与 SY 有共同元.则它们必含完全相同的元.

设 SX 及 SY 中有一个共同元,例如 $S_mX = S_nY$,则有

$$YX^{-1} = S_n^{-1}S_m$$

但

$$S_n^{-1}S_m = S_k \in S$$

即 YX^{-1} 在子群 S 中,于是根据重排列定理有

$$SYX^{-1} = S$$

由此得

$$SY = SX$$

即二者所含元完全相同.于是得证.

(5) 若 Y 是 SX 的元,那么,SY 与 SX 是相同的.这个结果表明,由陪集中的任意元所形成的陪集是相同的.所以,陪集中的任意元都可取作"陪集代表元".

证:由于 $Y=EY=S_1Y$,Y 确实是 SY 中的一个元.根据性质(4),若 Y 也是 SX 中的一个元,那么 $SY=SX$.

(6) 不同的陪集数$(i-1)$,其中 i 必须是满足方程

$$g=si \qquad (1.2-3)$$

的整数,这里 g 是群 G 的阶,s 是子群 S 的阶,i 称作**子群的指数**.

证:根据性质(3),右陪集包含了 s 个不同的元.若存在$(i-1)$个陪集,那么,子群和陪集共包含了 si 个不同的元,而这些元都是群 G 的元.根据性质(2)群 G 的每一个元都落在子群和右陪集中,于是就有 $g=si$.

这个性质亦可用另一种方式来表述:一个 g 阶的群 G,其子群 S 的阶 s 必然是 g 的整数因子.这种表述亦称作**子群阶定理**.由这个定理可知,g 为质数的群 G 是没有真子群的.

如果群元 A 的阶是 α,那么群元的集合 $A,A^2,\cdots,A^\alpha=E$ 就是群 G 的一个子群,根据子群阶定理知 g/α 是个整数.就是说,有限群的每一个群元的阶 α 必是群 G 的阶 g 的一个整除数.由此可知,一个阶为质数的群,一定是一个循环群,并可由不是单位元的任何一个群元来生成.

根据(6),可以将群 G 按子群 S 的陪集来分解,即写成

$$G=S+SA_2+SA_3+\cdots+SA_i \qquad (1.2-4)$$

其中 $A_1=E,A_2,\cdots,A_i$ 为陪集代表元,它们分别是右陪集 SA_2,$\cdots,SA_i$ 中的任意元.根据性质(6),陪集代表元可以不同,但各陪集中的元是唯一确定的,所以上面的分解是唯一的.例如,对于 D_3 群,$S=\{E,D,F\}$,只有一个陪集$\{A,B,C\}$,于是

$$G = S + SA = S + SB = S + SC$$

尽管陪集代表元可写成是 A、B 或 C,但

$$SA = SB = SC = \{A, B, C\}$$

§1.3 共轭元与类

共轭元 若群 G 中存在一个元 X,使群中的元 A、B 满足

$$B = XAX^{-1} \tag{1.3-1}$$

那么,就说群元 B 与群元 A 共轭.

若 B 共轭于 A,则 A 亦共轭于 B,因为

$$A = X^{-1}B(X^{-1})^{-1} = YBY^{-1} \tag{1.3-2}$$

其中 $Y = X^{-1}$,是群 G 中的一个元,所以,A 与 B 是互为共轭的.

共轭具有传递性.若 A 与 B 共轭,B 又与 C 共轭,则 A 与 C 共轭(也就是说,A 及 C 均与 B 共轭,则 A 与 C 亦共轭).

因为如果存在群元 X 及 Y 满足

$$B = XAX^{-1} \text{及 } C = YBY^{-1} \tag{1.3-3}$$

则

$$C = YBY^{-1} = Y(XAX^{-1})Y^{-1} = (YX)A(YX)^{-1} \tag{1.3-4}$$

YX 是群中的一个元,所以,A 与 C 共轭.

对于矩阵群,两个元共轭就是两个矩阵相似.

根据共轭性,可把群中的元分成若干共轭类(或简称类).

类 1. 定义

群中互为共轭的元的完全集合就称作**类**.

由这个定义可知,群 G 中的任何一个类 C 都满足

$$XCX^{-1}=C \quad \forall X\in G \tag{1.3-5}$$

例如,包含群元 A 的类,就由群中的每一个元 X 与 A 作乘积 XAX^{-1}而形成的,A 本身就是这个类的一个元,因为 $A=EAE^{-1}$. 具体到 D_3 群,E 自成一类,D、F 属一类,因为:

$$EDE^{-1}=D \qquad ADA^{-1}=BA=F$$
$$BDB^{-1}=CB=F \qquad CDC^{-1}=AC=F$$
$$DDD^{-1}=FD^{-1}=D \qquad FDF^{-1}=ED=D$$

A、B、C 属一类. 同理 C_{3v}群也分成三类:E 自成一类,C_{3z}、C_{3z}^{-1}成一类,Ic_{2y}、Ic_{2C}、Ic_{2D}成一类.

2. 类的简单性质

(1) 单位元自成一类.

(2) 群中没有任何一个元是属于两个不同的类的,即不同的类中没有共同的元.

(3) 除单位元这一类外,其余各类都不是子群,因为这些类中不包含单位元.

(4) 交换群(阿贝尔群)每元自成一类. 因为交换群中的每一个元都可与其它元对易,因此对一切 $X\in G$ 都有

$$XAX^{-1}=XX^{-1}A=A, \quad A\in G$$

(5) 对于矩阵群,同一类中的各元互为相似矩阵,因此,同类中各元具有相同的矩阵迹.

(6) 同类的元素有相同的阶. 即:

如群中有一元 A,其阶为 α,则 $A^{\alpha}=E$,那么,与 A 同类的任意元 XAX^{-1}亦具有相同的阶 α.

证:
$$\begin{aligned}(XAX^{-1})^{\alpha} &= (XAX^{-1})(XAX^{-1})\cdots(XAX^{-1})\\ &= XA^{\alpha}X^{-1}=XEX^{-1}=E\end{aligned}$$

所以,A 与 XAX^{-1}有相同的阶.

(7) 对于含转动操作的群,转角相同而转轴可由群中的元转成一致的,属同一类.

例如在正三角形的 D_3 群中,A、B、C 同属一类,因为

$$DCD^{-1}=A$$
$$FBF^{-1}=A$$

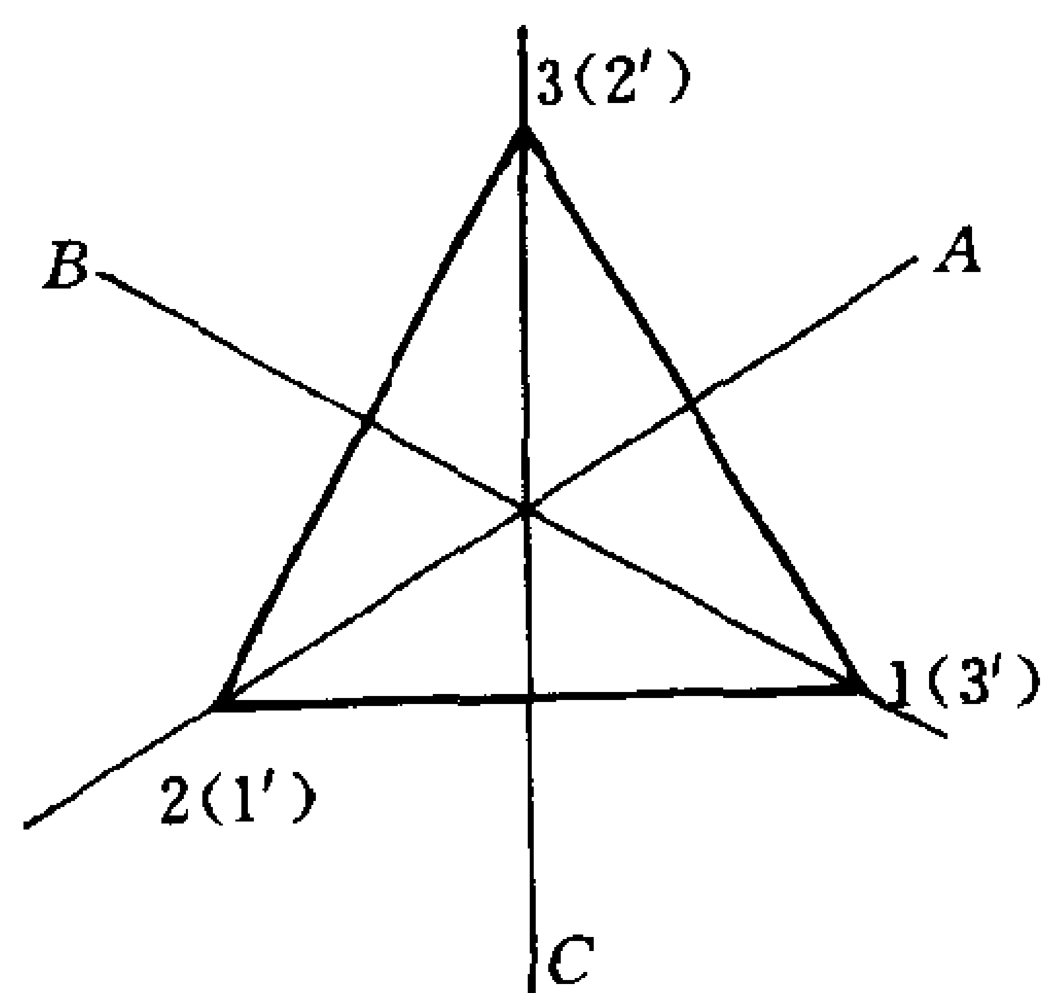


图 1.4

也可以这样来考虑:A、B、C 为转角相同而转轴不同的操作,但 C 轴可通过操作 D 转成 A 轴,B 轴可通过操作 F 转成 A 轴,故 A、B、C 同属一类.同样,D、F 同属一类,因为 D、F 转角相同,且用 A、B、C 之中任一操作都可使 D、F 两操作的转轴转成一致.

(8) 若 C 是群 G 的一个类,且 $C=\{C_1,C_2,\cdots,C_m\}$,C' 是 C 中所有元的逆的集合,即 $C'=\{C_1^{-1},C_2^{-1},\cdots,C_m^{-1}\}$.那么,$C'$ 也是群 G 的一个类,称作 C 的**逆类**.

证:已知 $XCX^{-1}=C$ 对 $\forall X\in G$ 成立,

那么

$$XC'X^{-1}=(XCX^{-1})^{-1}=C^{-1}=C' \quad 对 \forall X\in G 成立$$

所以,C' 是群 G 的类.

(9) 互逆类乘积的集合中一定有单位元出现,且出现的次数等于类的群元数 h_c(有时称 h_c 为类的阶)

3. 有关类的定理

定理一 若 η 为由群中若干完整的类构成的集合,即 $\eta=C_1+C_2+\cdots=\sum\limits_k C_k$,$X$ 是群 G 中的任意元,则 $X\eta X^{-1}=\eta$ 成立.

证:已知 $XC_kX^{-1}=C_k$

所以

$$X\eta X^{-1} = X(C_1 + C_2 + \cdots)X^{-1} = XC_1X^{-1} + XC_2X^{-1} + \cdots$$
$$= C_1 + C_2 + \cdots = \sum_k C_k = \eta$$

逆定理 任何一个服从关系 $X\eta X^{-1} = \eta, \forall X \in G$ 成立的集合 η,必由若干完整的类构成.

证明:首先将 η 中的完整的类抽出,余下的元的集合是 ξ. 于是

$$X\xi X^{-1} = \xi$$

考虑 ξ 中的某个元 R,则上式左边是 R 类的所有元,因此右边的 ξ 就是一个完整的类. 这样就证明了 η 必由一些完整的类构成.

定理二 两个类的类乘有

$$C_iC_j = \sum_k c_{ijk}C_k \qquad (1.3-6)$$

式中 c_{ijk} 是个整数,说明类 C_k 在类乘 C_iC_j 中出现的次数.

其中类乘是这样定义的:两个类的类乘为一个集合,其中的元分别由两个类中的元两两相乘而成. 如集合中有重复出现的元,则出现几次就取几次.

证明:由式(1.3-5)得

$$XC_iX^{-1} = C_i, \quad XC_jX^{-1} = C_j.$$

所以,

$$C_iC_j = XC_iX^{-1}XC_jX^{-1} = XC_iC_jX^{-1}$$

对所有 $X \in G$ 成立. 根据刚刚证明过的逆定理,集合 C_iC_j 必由一些完整的类构成,因而可写成式(1.3-6)的形式,即

$$C_iC_j = \sum_k c_{ijk}C_k$$

例:正三角形的 D_3 群,六个元共分三类,可表示为

$$C_1 = E; \quad C_2 = \{A, B, C\}; \quad C_3 = \{D, F\}$$

于是，

$$C_1C_2=C_2;\quad C_1C_3=C_3;\quad C_2C_3=2C_2;$$
$$C_2C_2=3C_1+3C_2;\quad C_3C_3=2C_1+C_3.$$

定理三 有限群 G 的阶为 g，类 C 的元数为 h_C，则有 $g/h_C=$ 整数成立，即 h_C 是 g 的整数因子.

证明：分三步来证明这个定理.

第一步：取群 G 中某一个确定的元 $X\in G$，取 $S\in G$，满足 $SXS^{-1}=X$ 的所有元的集合 $\{S\}=S^X$，证明 S^X 是群 G 的一个子群. 设

$$S_i,S_j\in S^X,$$

则有

$$S_iXS_i^{-1}=X,\quad S_jXS_j^{-1}=X \tag{1.3-7}$$

于是

$$(S_iS_j)X(S_iS_j)^{-1}=S_i(S_jXS_j^{-1})S_i^{-1}=S_iXS_i^{-1}=X \tag{1.3-8}$$

上式表明，$S_iS_j\in S^X$. 由于 S^X 是群 G 的具有封闭性的子集，故 S^X 是群 G 的子群.

第二步：将群 G 按子群 S^X 的陪集来分解，得

$$G=R_1S^X+R_2S^X+\cdots+R_iS^X \tag{1.3-9}$$

其中 $R_1=E,R_2,R_3,\cdots,R_i$ 是陪集代表元. 作 X 的共轭元 $R_1XR_1^{-1},R_2XR_2^{-1},\cdots,R_iXR_i^{-1}$. 下面将证明，全部与 X 共轭的元共有 i 个，即

$$h_C=i \tag{1.3-10}$$

为此只要证明：

(1) 用属于同一个陪集内的元 R_m 及 R_n 作 X 的共轭元,必有

$$R_m X R_m^{-1} = R_n X R_n^{-1} \tag{1.3-11}$$

因为,若 R_m,R_n 同属于左陪集 $R_m S^X$,必有一 S_g 存在,使

$$R_n = R_m S_g, \quad 其中\ S_g \in S^X$$

于是,

$$R_n X R_n^{-1} = (R_m S_g) X (R_m S_g)^{-1} = R_m (S_g X S_g^{-1}) R_m^{-1} \tag{1.3-12}$$

根据式(1.3-7),$S_g X S_g^{-1} = X$,所以,上式变成

$$R_n X R_n^{-1} = R_m X R_m^{-1}$$

这就是式(1.3-11).

(2) 若 R_m,R_n 满足式(1.3-11),则 R_m,R_n 属同一个陪集.

以 R_m^{-1} 左乘式(1.3-11)后,再以 R_m 右乘之,得

$$X = R_m^{-1} R_n X R_n^{-1} R_m = (R_m^{-1} R_n) X (R_m^{-1} R_n)^{-1} \tag{1.3-13}$$

可见 $R_m^{-1} R_n \in S^X$,所以 $\quad R_n \in R_m S^X \quad$ (1.3-14)

上式说明,R_m,R_n 属同一个左陪集 $R_m S^X$.

第三步:根据式(1.3-10)及式(1.2-3),得

$$i = h_C = \frac{g}{s} \quad 或 \quad \frac{g}{h_C} = s \tag{1.3-15}$$

其中,s 是一个整数,是子群 S^X 的阶.

§1.4 正规子群与商群

正规子群 1. 共轭子群

若 S 是群 G 的一个 s 阶子群,即

$$S = \{E = S_1, S_2, \cdots, S_s\} \quad (1.4-1)$$

X 是群 G 中某个确定的元，则集合

$$\{XS_1X^{-1}, XS_2X^{-1}, \cdots, XS_sX^{-1}\} = XSX^{-1} \quad (1.4-2)$$

构成群，称作群 G 的**共轭子群**.

下面来证明集合 XSX^{-1} 构成群.

(1) 若 XS_mX^{-1} 及 XS_nX^{-1} 是集合 XSX^{-1} 中的任意两元，那么，由于 S_m 及 S_n 是群 S 中的元，$(XS_mX^{-1})(XS_nX^{-1}) = X(S_mS_n)X^{-1}$ 也是 XSX^{-1} 中的一个元，满足封闭性条件.

(2) 若 XS_mX^{-1}，XS_nX^{-1} 及 XS_pX^{-1} 是 XSX^{-1} 中的三个元，那么它们之间的乘积满足结合律.

$$\begin{aligned}(XS_mX^{-1} \cdot XS_nX^{-1})XS_pX^{-1} &= XS_mS_nS_pX^{-1}\\ &= XS_mX^{-1}(XS_nX^{-1} \cdot XS_pX^{-1})\end{aligned}$$

(3) 由于 S 中有单位元，XSX^{-1} 中肯定有单位元.

(4) 同样，由于 S 中每个元都有逆元，所以 XSX^{-1} 的每个元都有逆元.

2. 正规子群

对于群 G 中的每一个元 X，当 G 的子群 S 满足

$$XSX^{-1} = S \quad (1.4-3)$$

时，称子群 S 为群 G 的**正规子群**. 由于正规子群 S 所形成的多个共轭子群 XSX^{-1} 都相同，而且就是 S 本身，所以正规子群亦称作**不变子群**.

要注意，正规子群的定义并不是指子群 S 中的每一个元 S_m 及群 G 中的每一个元 X 都使等式

$$XS_mX^{-1} = S_m$$

成立，而仅仅是说两个集合 XSX^{-1} 及 S 包含有相同的元.

根据式(1.4-3)的定义,可以得到 D_3 群的正规子群是{E, D, F},而其它子群{E, A},{E, B}及{E, C}则不是正规子群.

3. 正规子群的性质

(1) 群 G 的正规子群 S 是由群 G 的一个或几个完整的类构成的.反之,凡是包含群 G 中的一个或几个完整类的子群,都是 G 的正规子群.

证明:令 S_m 是 S 中的任一元,当 S 是 G 的正规子群时,对于每一个 $X \in G$,群元 XS_mX^{-1} 必然也是 S 的一个元,所以 S 包含了 S_m 的整个类.反之,若子群包含了群 G 中的一个或几个完整类,例如:

$$S = C_1 + C_2 \tag{1.4-4}$$

根据式(1.3-5),对一切 $X \in G$ 存在

$$XC_1X^{-1} = C_1 \quad 及 \quad XC_2X^{-1} = C_2$$

因此有

$$XSX^{-1} = XC_1X^{-1} + XC_2X^{-1} = C_1 + C_2 = S$$

上式就是式(1.4-3),所以,S 是 G 的正规子群.

(2) 对于一切 $A \in G$,正规子群 S 对于 A 的左陪集 AS 及右陪集 SA 是一样的,即有

$$AS = SA \tag{1.4-5}$$

有时也把这作为正规子群的定义.

证明:只要证明 SA 中的一个元也是 AS 中的一个元即可.

当 S 是正规子群时,设 B 是 SA 中的元,那么,必存在一个元 $S_m \in S$ 使 $B = S_mA$,于是 $A^{-1}B = A^{-1}S_mA$,这是 $A^{-1}SA$ 中的一个元.所以也是 S 中的一个元,即 $A^{-1}B \in S$,令 $A^{-1}B = S_k$,则 $A(A^{-1}B) = B = AS_k$ 是 AS 中的一个元,于是得证.

正规子群 S 这个性质表明,S 作为一个整体,可以与群 G 中

的任意元对易.

(3) 正规子群的一个陪集与另一个陪集的乘积(包括陪集自身相乘)必为一个陪集或者正规子群.

证明:设正规子群 S 的两个陪集是 SA 及 SB,其中 A、B 是群 G 的两个元,二者可以相同.作这两个陪集的乘积:

$$SASB = SASA^{-1}AB = S(ASA^{-1})AB = \boldsymbol{SS}AB = \boldsymbol{S}AB \tag{1.4-6}$$

群元 A、$B \in G$,如果 A、B 不在子群 S 中,那么,乘积 SAB 就是一个陪集.如果 $(AB) \in S$,那么,乘积就是正规子群本身.

商群 1. 商群的定义

群 G 的阶是 g,其正规子群 S 的阶是 s.于是存在 $i = g/s$ 个陪集(包括正规子群):$SA_1(=S)$,SA_2,…,SA_i.现在,我们把正规子群及陪集这 i 个集合作为"数学对象",以集合的乘法作为群乘而构成的群,定义为群 G 对其正规子群 S 的**商群**,记作 G/S,有

$$G/S = \{S, SA_2, \cdots, SA_i\} \tag{1.4-7}$$

下面证明上述的 i 个集合(元)组成群.

(1) 满足封闭性.由群乘定义及式(1.4-6),应有

$$SA_m \cdot SA_n = S(A_mA_n) \tag{1.4-8}$$

可见商群任两个元的乘积仍为 S 的一个陪集(在此不必区分左陪集与右陪集,因为对于正规子群,左陪集与右陪集是相同的).

(2) 满足结合律.根据式(1.4-8),

$$(SA_mSA_n)SA_p = S(A_mA_nA_p) = SA_m(SA_nSA_p) \tag{1.4-9}$$

(3) 单位元就是正规子群 S,$S = SA_1 = SE$.

$$SESA_m = S(EA_m) = SA_m \tag{1.4-10}$$

对所有 $SA_m, 1 \leqslant m \leqslant i$ 成立.

(4) 存在逆元. SA_m 的逆是 SA_m^{-1},这个元也是商群 G/S 中的一个元.

$$SA_m SA_m^{-1} = S(A_m A_m^{-1}) = S \tag{1.4-11}$$

2. 商群的例子

群 G 是点群 C_{3v},正规子群 $S = \{E, c_{3z}, c_{3z}^{-1}\}$,于是,商群 G/S由两个群元组成:S 及 $S(Ic_{2y})$,其中 $S(Ic_{2y}) = S(Ic_{2C}) = S(Ic_{2D}) = \{Ic_{2y}, Ic_{2C}, Ic_{2D}\}$.这个商群的群表是

表 1.10

	S	$S(Ic_{2y})$
S	S	$S(Ic_{2y})$
$S(Ic_{2y})$	$S(Ic_{2y})$	S

同构和同态 1. 同构 有两个群 $G = \{A、B、C、\cdots\}$ 及 $G' = \{A', B', C' \cdots\}$,如果它们的群元之间存在一对一的对应关系,即 $A \leftrightarrow A', B \leftrightarrow B', \cdots$,在各自群乘的定义之下,若 $AB = C$ 时,有 $A'B' = C'$对一切群元成立,则这两个群是**同构群**.

显然,互相同构的两个有限群,它们的阶必然相同,且具有相同的群表.

前面遇到的六个 3×3 矩阵组成的 d_3 群与正三角形的对称群 D_3 是同构的. D_3 群与 C_{3v}群是同构的,群元之间的对应关系是:

$$E \leftrightarrow E; \quad A \leftrightarrow Ic_{2y}; \quad B \leftrightarrow Ic_{2C};$$
$$C \leftrightarrow Ic_{2D}; \quad D \leftrightarrow c_{3z}; \quad F \leftrightarrow c_{3z}^{-1}.$$

2. 同态 两个群 $G = \{A_1, A_2, \cdots, B_1, B_2, \cdots, C_1, C_2, \cdots\}$ 和 $G' = \{A', B', C', \cdots\}$,若群元之间存在着多对一的单方面对应关系,即

$$\begin{matrix} A_1 \to A', & B_1 \to B', & \cdots \\ A_2 \to A', & B_2 \to B', & \cdots \\ \vdots & \vdots & \vdots \end{matrix}$$

在各自群乘的定义下，若 $A_iB_j = C_k$，均对应于 $A'B' = C'$，则这两个群**同态**，或称准同构.

群 C_{3v} 与其对正规子群 $S = \{E, c_{3z}, c_{3z}^{-1}\}$ 的商群 C_{3v}/S 同态. 显然，任何群都与只由一个单位元构成的群 $\{E\}$ 同态.

在同态关系中，群 G' 的每一个元都与群 G 的几个元相对应，所以群 G' 的阶必小于群 G 的阶. 在同构关系中，G' 的每个元仅与 G 的一个元相对应，所以，同构是同态的一种特殊情况.

3. 同态核　若群 G 与 G' 同态，则阶较大的群 G 中与阶较小的群 G' 的单位元 E' 对应的那些元，称为这一同态关系的**同态核**，记作 P.

关于同态核的定理：群 G 和同态群 G' 的同态核 P 是群 G 的正规子群.

证明：(1) 若 $A \to E'$，$B \to E'$，则 $AB \to E'E' = E'$，即 $\forall A, B \in P$，则有 $AB \in P$，P 具有封闭性，因而是群 G 的子群.

(2) 若 $A \in P$，$C \in G$，而 $C \to C' \in G'$，则 $CAC^{-1} \to C'E'C'^{-1} = E'$ 对一切 C 成立. 这就是说 $CPC^{-1} = P$ 对一切 $C \in G$ 成立. 所以 P 是群 G 的正规子群.

§1.5　直　积　群

直积群的定义　有两个群 G_a 和 G_b，它们的阶分别为 g_a 和 g_b. 其中 $G_a = \{E, A_2, \cdots, A_{g_a}\}$，$G_b = \{E, B_2, \cdots, B_{g_b}\}$，如果它们满足下列要求：

(1) G_a、G_b 只有单位元 E 是共同的；

(2) 群 G_a 中的所有元均与群 G_b 中的所有元对易. 于是

$$G_a \otimes G_b = \{E, A_2, \cdots, A_{g_a}, B_2, A_2B_2, \cdots, A_{g_a}B_2, \cdots, A_{g_a}B_{g_b}\} \quad (1.5-1)$$

形成一个 $g_a \times g_b$ 阶的群，其群元可写成 A_iB_k 的形式，这个群就称作 G_a 与 G_b 的直积群 G. 也可以说群 G 是群 G_a 及群 G_b 的直接乘积. 记作 $G = G_a \otimes G_b$. G_a 及 G_b 称作 G 的直积因子. 只要证明集合 G 具有封闭性，G 就是群.

设 $A_k, A_{k'} \in G_a$, $B_l, B_{l'} \in G_b$. 取 G 中的两个元 A_kB_l 及 $A_{k'}B_{l'}$ 作乘积. 有

$$(A_kB_l)(A_{k'}B_{l'}) = (A_kA_{k'})(B_lB_{l'}) = A_mB_n \in G \quad (1.5-2)$$

因此，$G_a \otimes G_b$ 形成群.

例如：六阶的循环群 $G = \{E, A, A^2, A^3, A^4, A^5\}$ 存在这样的两个子群：$S_1 = \{E, A^2, A^4\}$ 及 $S_2 = \{E, A^3\}$，群 S_1 及 S_2 除单位元外，没有公共元，且它们的群元都可对易. 于是，

$$G = S_1 \otimes S_2 = \{E, A^2, A^4, A^3, A^5, A^7 = A\} = \{E, A, A^2, A^3, A^4, A^5\}$$

定理 如果 $G = G_a \otimes G_b$，那么 G_a 及 G_b 必为 G 的正规子群.

显然，G_a 及 G_b 是 G 的子群，因为 G_a 及 G_b 的元组成了群 G 中的子集，这个子集成为群. 所以，是 G 的子群.

进一步证明 G_a 及 G_b 是 G 的正规子群.

已知 $A_i \in G_a$, $B_j \in G_b$, $A_iB_j \in G$ 且 $A_iB_j = B_jA_i$ 对于 $1 \leqslant i \leqslant g_a$, $1 \leqslant j \leqslant g_b$ 成立，对任意的 $B_l \in G_b$，取其共轭元

$$\begin{aligned}(A_iB_j)B_l(A_iB_j)^{-1} &= A_i(B_jB_lB_j^{-1})A_i^{-1} = A_iB_kA_i^{-1} \\ &= A_iA_i^{-1}B_k = B_k \quad (1.5-3)\end{aligned}$$

取 $A_iB_j = X$，则上式可写成

$$XG_bX^{-1} = G_b \quad (1.5-4)$$

所以 G_b 是 G 的正规子群. 同理可证明，G_a 也是 G 的正规子群.

群的直积是扩大一个群的最简单的方法，在对称性的研究中常常用到．例如，起初，我们只了解到所研究的系统的对称性群是正当转动群 G，后来发现反演 I 也是系统的一个对称变换（操作），I 与 E 组成一个反演群 $C_i=\{E,I\}$．由于 C_i 群的这两个元可与任何正当转动操作对易，所以，我们可取 $G\otimes C_i$，便得到系统的一个更大的对称性群．

直积群的类 若群 G 是由群 G_a 及 G_b 直积而成，那么群 G 的类便由所有满足下式的元形成

$$(A_{k'}B_{l'})A_kB_l(A_{k'}B_{l'})^{-1}=A_mB_n \qquad (1.5-5)$$

但上式可改写成

$$(A_{k'}A_kA_{k'}^{-1})(B_{l'}B_lB_{l'}^{-1})=A_mB_n \qquad (1.5-6)$$

于是

$$A_{k'}A_kA_{k'}^{-1}=A_m,B_{l'}B_lB_{l'}^{-1}=B_n \qquad (1.5-7)$$

可见直积群 G 的类是由群 G_a 的类与群 G_b 的类的乘积形成的．因此，直积群 G 中类的个数是群 G_a 中类的个数与群 G_b 中类的个数的乘积；直积群 G 中每一类中的群元数 h_G 则是群 G_a 的 h_a 与群 G_b 的 h_b 的乘积，即

$$h_G=h_ah_b \qquad (1.5-8)$$

半直积群的定义 有两个群 G_a 及 G_b，且 G_a 是在 G_b 下不变的，即 $\forall B_i\in G_b$ 时有 $B_iG_aB_i^{-1}=G_a$，则集合 $\{E,A_2,\cdots,A_{g_a},B_2,\cdots,A_{g_a}B_{g_b}\}$ 就构成一个群，称为 G_a 与 G_b 的半直积群，记作 $G_a\wedge G_b$．其中 G_a 与 G_b 的次序是不可以颠倒的．

设 g_a 及 g_b 分别是群 G_a 及群 G_b 的阶，G_a 及 G_b 的半直积群是 $g_a\times g_b$ 阶的，只要证明集合 $\{E,A_2,\cdots,A_{g_a}B_{g_b}\}$ 具有封闭性，就证明了 $G_a\wedge G_b$ 是一个群．

若 G_b 在 G_a 下不变，则半直积群记作 $G_b \wedge G_a$. 当 G_a 在 G_b 下不变，同时 G_b 在 G_a 下亦不变，则半直积群就同直积群 $G_a \otimes G_b$ 一样了.

习　　题

1. 试证明第一节例 2.(4)中给出的六个 2×2 矩阵构成群，且其乘法表与同一节给出的 d_3 群的乘法表相同.

2. 现在给置换操作 $\begin{pmatrix}1 & 2 & 3\\ a & b & c\end{pmatrix}$ 一个新的定义，把放有东西①的位置改放东西ⓐ，把放有东西②的位置改放东西ⓑ 等等(其中 a、b、c 也是东西 1，2，3 的一种排列). 证明

(1) 全部新的置换操作仍服从原群表；

(2) 操作结果与意义跟原定义不同.

3. 四对象的置换操作共有 $4! = 24$ 个，试用循环表示法列出四对象置换群 P_4 群的群表.

4. 假如图 1.1 中的正三角形是一块木板，A、B、C 三轴不是固定于空间而是画在木板上的，顺时针和逆时针转动的方向也是画在木板上的，重新讨论六个操作，写出群表，并将所得结果与表 1.2 比较.

5. 有六个元素满足下列的乘法关系，问这 6 个元素是否构成一个群?

	E	A	B	C	D	F
E	E	A	B	C	D	F
A	A	B	C	E	F	D
B	B	C	D	F	E	A
C	C	E	F	D	A	B
D	D	F	E	A	B	C
F	F	D	A	B	C	E

6. n 阶循环群的任意元 A_k 的逆 A_k^{-1} 等于什么?

7. 有一个方块，上底和下底面均为正方形，高与底边不等，表面涂有颜色，如图 1.5 所示，图中阴影部分表示涂黑，其余为白色.

(1) 验证下列 8 个操作是使物体与自身重合(包括颜色的重合)的全部操作：

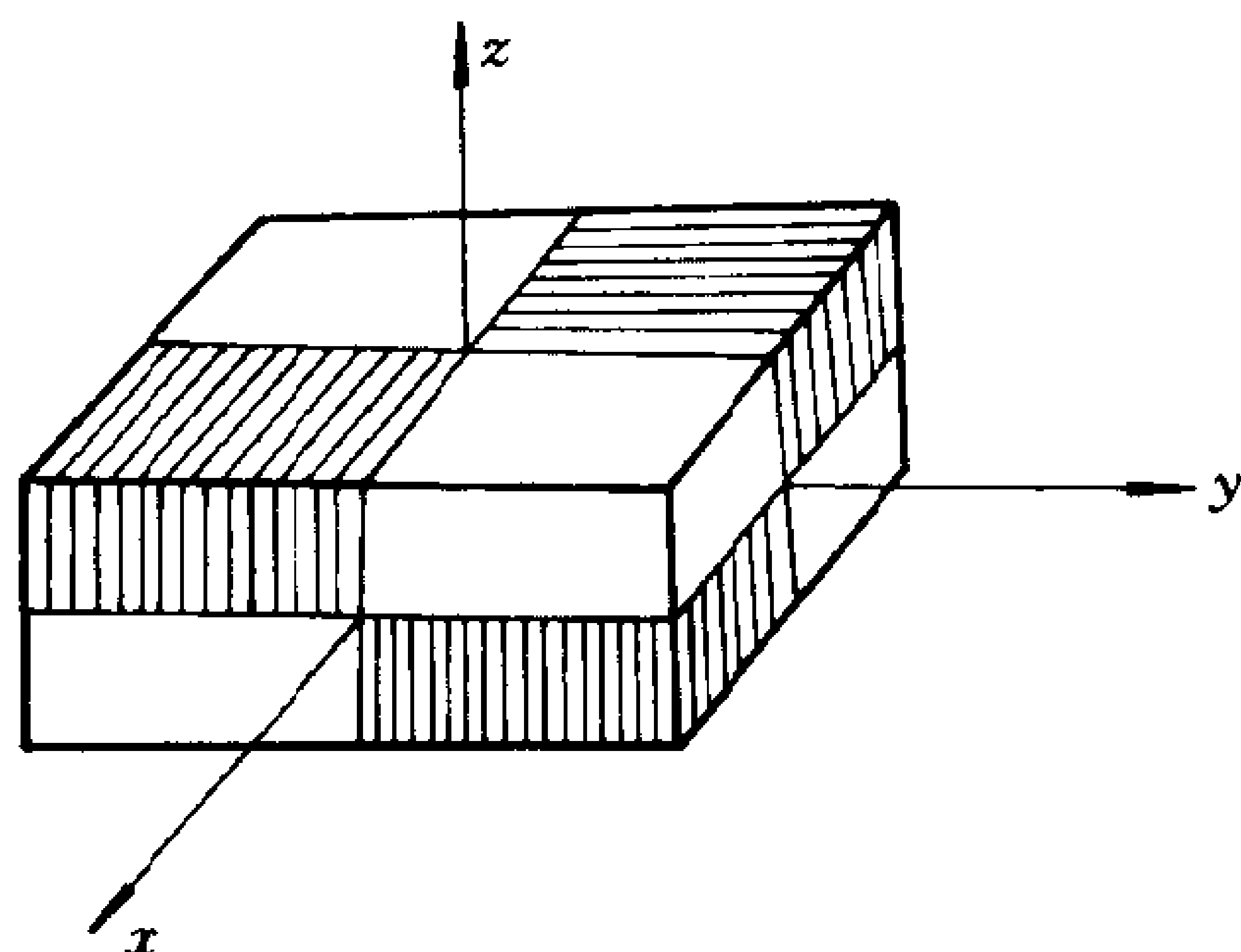


图 1.5

E:不动操作;

c_{2z}:绕垂直轴(z 轴)转 180°;

c_{2x}、c_{2y}:分别是绕 x 轴与 y 轴转 180°;

Ic_{2xy}、$Ic_{2x\bar{y}}$:分别是绕 $\boldsymbol{i}+\boldsymbol{j}$ 和 $\boldsymbol{i}-\boldsymbol{j}$ 轴转 180°后再作中心反演.这两个操作也可表示为 σ_{d_1}及 σ_{d_2},即对包含 z 轴而垂直于 $\boldsymbol{i}+\boldsymbol{j}$ 和 $\boldsymbol{i}-\boldsymbol{j}$ 的垂直平面的镜面反射;

Ic_{4z}:绕垂直轴(z 轴)逆时针转 90°后再作中心反演;

Ic_{4z}^{-1}:绕垂直轴(z 轴)顺时针转 90°后再作中心反演.

(2) 证明上述几个操作构成群,这个群称作 D_{2d}群,列出其群表.

(3) 下面的两个操作也是使物体自身重合的操作,为什么只用上面的 8 个操作来组成这个物体的对称性群?

$\sigma_h c_{4z}$:绕 z 轴逆时针转 90°后再对水平面(xy 面)作镜面反射;

$\sigma_h c_{4z}^{-1}$:绕 z 轴顺时针转 90°后再对水平面作镜面反射.

8. 证明陪集不包含属于子群的元,并证明陪集不是群.

9. 试找出 D_3、C_{3v}及 D_{2d}群的正规子群.

10. 一个群可不可以有几个不同的正规子群?

11. 证明两个 2×2 矩阵

$$\begin{bmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{bmatrix} \text{ 及 } \begin{bmatrix} 0 & \mathrm{i} \\ \mathrm{i} & 0 \end{bmatrix}$$

按矩阵乘法生成的群共有 8 个群元,分成 5 类,但不与 C_{4v}群同构(从这个证明可见,两个具有相同的阶数、类数的群,不一定是同构的).

12. 证明除恒等元外的所有元都是二阶的群是阿贝尔群.

13. 证明由两个可以对易的元 A 与 B 及生成关系 $A^2 = B^2 = E$ 生成的群是非循环的阿贝尔群. 这个群的阶是多少?

14. 证明每个指数为 2 的子群是正规子群.

15. 若 $G = H \otimes K$,证明

(1) 商群 G/H 与 K 同构;

(2) G 与 H 及 K 同态.

16. G 是由元 A 生成的 12 阶循环群,H 是由 A^3 生成的 G 的子群. 试找出 H 在 G 中的所有陪集并给出商群 G/H 的乘法表.

17. 一个群与其子群是否总是同态的? 为什么?

18. 证明二阶循环群与四阶循环群同态.

19. 在有限群中有一组元的集合 S,对于群乘是封闭的,试证明集合 S 中必包含单位元及各元的逆元.

20. 若群 G 与群 G' 同态;P 是 G 的同态核,则商群 G/P 必与 G' 同构(由此可知,在同态关系中,较大的群 G 中与较小的群 G' 的每个元对应的群元数都是一样多的).

第二章

群表示理论

§ 2.1 群的矩阵表示

定义 群 G 的**矩阵表示**,就是一个与群 G 同态的方矩阵群.也就是说,对于群 G 的每一个元 A,对应着方矩阵群的一个方矩阵$\boldsymbol{D}(A)$,并且

$$\boldsymbol{D}(A)\boldsymbol{D}(B)=\boldsymbol{D}(AB) \qquad (2.1-1)$$

对于群 G 中的每一个 A 及 B 都成立.

若矩阵群与群 G 是同构关系,那么这个表示就称作**确实表示**;若二者是同态关系,群 G 的元多于矩阵群的元,那么,群 G 的几个元就对应于一个相同的矩阵,这种表示就称作**不确实表示**.后面还会看到矩阵群大于群 G 的同态关系.群 G 的表示记作 D_G,矩阵的行(或列)数 l 称作**表示的维数**.

由定义可知:

(1) $\boldsymbol{D}(E)=\boldsymbol{I}_0$,$\boldsymbol{I}_0$ 是 $l\times l$ 的单位矩阵; (2.1-2)

(2) $\boldsymbol{D}(A^{-1})=[\boldsymbol{D}(A)]^{-1}$. (2.1-3)

一个群的矩阵表示必然自动地就是其子群的一个矩阵表示(为了方便,往往将“矩阵表示”简称为“表示”).

例 在第一章中 3×3 的矩阵群 d_3 群与正三角形的对称群 D_3 群同构,因此,d_3 群的各元就是 D_3 群的一个三维的确实表示.即

$$\boldsymbol{D}(E)=\begin{bmatrix}1&0&0\\0&1&0\\0&0&1\end{bmatrix}\qquad \boldsymbol{D}(A)=\begin{bmatrix}0&1&0\\1&0&0\\0&0&1\end{bmatrix}$$

$$\boldsymbol{D}(B)=\begin{bmatrix}1&0&0\\0&0&1\\0&1&0\end{bmatrix}\qquad \boldsymbol{D}(C)=\begin{bmatrix}0&0&1\\0&1&0\\1&0&0\end{bmatrix}$$

$$\boldsymbol{D}(D)=\begin{bmatrix}0&0&1\\1&0&0\\0&1&0\end{bmatrix}\qquad \boldsymbol{D}(F)=\begin{bmatrix}0&1&0\\0&0&1\\1&0&0\end{bmatrix}$$

第一章还给出了六个 2×2 矩阵组成的群.该群与 d_3 群同构，因而也与 D_3 群同构，所以是 D_3 群的一个二维表示.

$$\boldsymbol{D}(E)=\begin{bmatrix}1&0\\0&1\end{bmatrix}\qquad \boldsymbol{D}(A)=\begin{bmatrix}1&0\\0&-1\end{bmatrix}$$

$$\boldsymbol{D}(B)=\begin{bmatrix}-\frac{1}{2}&\frac{\sqrt{3}}{2}\\ \frac{\sqrt{3}}{2}&\frac{1}{2}\end{bmatrix}\qquad \boldsymbol{D}(C)=\begin{bmatrix}-\frac{1}{2}&-\frac{\sqrt{3}}{2}\\ -\frac{\sqrt{3}}{2}&\frac{1}{2}\end{bmatrix}$$

$$\boldsymbol{D}(D)=\begin{bmatrix}-\frac{1}{2}&\frac{\sqrt{3}}{2}\\ -\frac{\sqrt{3}}{2}&-\frac{1}{2}\end{bmatrix}\qquad \boldsymbol{D}(F)=\begin{bmatrix}-\frac{1}{2}&-\frac{\sqrt{3}}{2}\\ \frac{\sqrt{3}}{2}&-\frac{1}{2}\end{bmatrix}$$

由于 D_3 群与 C_{3v}群同构，而当用坐标变换来表示 C_{3v}群的操作时，就得到了 D_3 群的一个三维表示，即

$$\boldsymbol{D}(E)=\begin{bmatrix}1&0&0\\0&1&0\\0&0&1\end{bmatrix}\qquad \boldsymbol{D}(A)=\begin{bmatrix}1&0&0\\0&-1&0\\0&0&1\end{bmatrix}$$

$$\boldsymbol{D}(B)=\begin{bmatrix}-\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} & 0\\ \frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2} & 0\\ 0 & 0 & 1\end{bmatrix}\qquad \boldsymbol{D}(C)=\begin{bmatrix}-\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} & 0\\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2} & 0\\ 0 & 0 & 1\end{bmatrix}$$

$$\boldsymbol{D}(D)=\begin{bmatrix}-\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} & 0\\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} & 0\\ 0 & 0 & 1\end{bmatrix}\qquad \boldsymbol{D}(F)=\begin{bmatrix}-\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} & 0\\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2} & 0\\ 0 & 0 & 1\end{bmatrix}$$

D_3 群的另外一些表示,在这里不一一列举了,但有一个一维表示还是要提出的,那就是由仅有一个元的矩阵形成的表示,即

$$\boldsymbol{D}(E)=\boldsymbol{D}(A)=\boldsymbol{D}(B)=\cdots=(1)$$

这个表示称作**恒等表示**.任何一个群都有这么一个恒等表示.

对于每一个群,实际上有无限多个表示,不过这些表示都可由若干个基本的表示形成,而每一个群的基本表示的个数却往往是有限的.这将在后面讨论.

等价表示与幺正表示 (1) 等价表示

相似变换 有一个 l 维的方矩阵 $\boldsymbol{M}$,若用一个非奇异的 $l\times l$ 矩阵 $\boldsymbol{S}$ 进行变换

$$\boldsymbol{M}'=\boldsymbol{S}^{-1}\boldsymbol{M}\boldsymbol{S}\qquad(2.1-4)$$

那么 $\boldsymbol{M}'$ 就称作 $\boldsymbol{M}$ 的**相似变换**.

等价表示 两个以相似变换联系起来的表示称为**等价表示**.记作 $D_G\sim D'_G$.由于矩阵之间的关系不受相似变换的影响,所以把一切等价的表示都认为是相同的表示.

现在来证明,对于群 G 的一个表示 D_G 进行相似变换后得到

的D'_G,仍为群 G 的一个表示.即证明,当 $\boldsymbol{D}(A)\boldsymbol{D}(B)=\boldsymbol{D}(C)$ 时,

$$\boldsymbol{D}'(A)\boldsymbol{D}'(B)=\boldsymbol{D}'(C)$$

亦成立.其中 A,B 是群 G 中的任意元,$C=AB$.

根据定义

$$\begin{aligned}\boldsymbol{D}'(A)\boldsymbol{D}'(B)&=(\boldsymbol{S}^{-1}\boldsymbol{D}(A)\boldsymbol{S})(\boldsymbol{S}^{-1}\boldsymbol{D}(\boldsymbol{B})S)\\&=\boldsymbol{S}^{-1}\boldsymbol{D}(A)\boldsymbol{D}(B)S\\&=\boldsymbol{S}^{-1}\boldsymbol{D}(C)\boldsymbol{S}\\&=\boldsymbol{D}'(C)\end{aligned}$$

例 将 d_3 群的各元(D_3 群的表示),用幺正矩阵

$$\boldsymbol{S}=\begin{bmatrix}\frac{1}{\sqrt{3}} & \frac{1}{\sqrt{6}} & \frac{1}{\sqrt{2}}\\ \frac{1}{\sqrt{3}} & \frac{1}{\sqrt{6}} & -\frac{1}{\sqrt{2}}\\ \frac{1}{\sqrt{3}} & -\frac{2}{\sqrt{6}} & 0\end{bmatrix}$$

作相似变换,得到新的表示为

$$\boldsymbol{D}'(E)=\begin{bmatrix}1&0&0\\0&1&0\\0&0&1\end{bmatrix}\qquad \boldsymbol{D}'(A)=\begin{bmatrix}1&0&0\\0&1&0\\0&0&-1\end{bmatrix}$$

$$\boldsymbol{D}'(B)=\begin{bmatrix}1&0&0\\0&-\frac{1}{2}&\frac{\sqrt{3}}{2}\\0&\frac{\sqrt{3}}{2}&\frac{1}{2}\end{bmatrix}\quad \boldsymbol{D}'(C)=\begin{bmatrix}1&0&0\\0&-\frac{1}{2}&-\frac{\sqrt{3}}{2}\\0&-\frac{\sqrt{3}}{2}&\frac{1}{2}\end{bmatrix}$$

$$\boldsymbol{D}'(D)=\begin{bmatrix}1 & 0 & 0\\ 0 & -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2}\\ 0 & -\frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2}\end{bmatrix}\quad \boldsymbol{D}'(F)=\begin{bmatrix}1 & 0 & 0\\ 0 & -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2}\\ 0 & \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2}\end{bmatrix}$$

为了检验两个表示是否等价,并不需要找出变换矩阵 $\boldsymbol{S}$,以后会讲到一种最简单的方法.

(2) 幺正表示

幺正矩阵 如果一个矩阵 $\boldsymbol{U}$ 的逆 $\boldsymbol{U}^{-1}$等于矩阵 $\boldsymbol{U}$ 的复共轭转置矩阵 $\tilde{\boldsymbol{U}}^*$,U 就称作**幺正矩阵**.由于 $\tilde{\boldsymbol{U}}^*=\boldsymbol{U}^\dagger$,所以当 $\boldsymbol{U}^{-1}=\boldsymbol{U}^\dagger$ 时,$\boldsymbol{U}$ 就是幺正矩阵.

任何一个实正交矩阵 $\boldsymbol{R}$ 是幺正的.因为 $\boldsymbol{R}$ 是正交的,所以 $\boldsymbol{R}^{-1}=\tilde{\boldsymbol{R}}$,由于 $\boldsymbol{R}$ 是实的,所以

$$\boldsymbol{R}^\dagger=\tilde{\boldsymbol{R}}^*=\tilde{\boldsymbol{R}}=\boldsymbol{R}^{-1} \tag{2.1-5}$$

幺正表示 若群 G 的一个矩阵表示中,所有的矩阵都是幺正的,那么这个表示就称为群 G 的一个幺正表示.对于幺正表示,$\boldsymbol{D}(A^{-1})=\boldsymbol{D}(A)^\dagger$成立.因为对于幺正表示,$\boldsymbol{D}(A)\boldsymbol{D}(A)^\dagger=\boldsymbol{I}_0$,$\forall A\in G$ 成立,而已知 $D(A)D(A^{-1})=\boldsymbol{I}_0$,于是,$\boldsymbol{D}(A^{-1})=\boldsymbol{D}(A)^\dagger$. (2.1-6)

有关幺正表示的定理

定理一 有限群的任何非奇异的矩阵表示,都可以通过相似变换变成幺正的矩阵表示.

证明:只需指出对群 G 的任何非奇异的矩阵表示,总存在相似变换矩阵 $\boldsymbol{S}$ 使之成为幺正表示即可.证明分三步进行.

为书写方便,我们令 g 阶群的表示 $\boldsymbol{D}(A_1),\boldsymbol{D}(A_2),\cdots,\boldsymbol{D}(A_\mu),\cdots,\boldsymbol{D}(A_g)$记作 $\boldsymbol{A}_1,\boldsymbol{A}_2,\cdots,\boldsymbol{A}_\mu,\cdots,\boldsymbol{A}_g$.

第一步:作一个矩阵 $\boldsymbol{H}$

$$H = \sum_{\mu} A_{\mu} A_{\mu}^{\dagger} \qquad (2.1-7)$$

因为

$$H^{\dagger} = \sum_{\mu} (A_{\mu}^{\dagger})^{\dagger} A_{\mu}^{\dagger} = \sum_{\mu} A_{\mu} A_{\mu}^{\dagger} = H \qquad (2.1-8)$$

所以,H 是厄米矩阵.由于任何厄米矩阵都可以通过一个幺正的相似变换变为对角矩阵,因此,存在一个幺正矩阵 U,使 $\overline{H} = U^{-1}HU$为对角矩阵.而

$$\begin{aligned}\overline{H} &= U^{-1}HU = \sum_{\mu} U^{-1}A_{\mu}A_{\mu}^{\dagger}U = \sum_{\mu}(U^{-1}A_{\mu}U)(U^{-1}A_{\mu}^{\dagger}U) \\ &= \sum_{\mu}\overline{A}_{\mu}\overline{A}_{\mu}^{\dagger} \qquad (2.1-9)\end{aligned}$$

第二步:$\overline{H}$ 的所有对角元都是实数而且是正的.因为

$$\begin{aligned}(\overline{H})_{kk} &= \sum_{\mu}\sum_{j}(\overline{A}_{\mu})_{kj}(\overline{A}_{\mu}^{\dagger})_{jk} = \sum_{\mu}\sum_{j}(\overline{A}_{\mu})_{kj}(\overline{A}_{\mu})_{kj}^{*} \\ &= \sum_{\mu}\sum_{j}|(\overline{A}_{\mu})_{kj}|^{2} \qquad (2.1-10)\end{aligned}$$

可见,只有当$(\overline{A}_{\mu})_{kj}(j=1,2,3,\cdots,l_j)$对一切 μ 全部为零时,$(\overline{H})_{kk}$才能为零.如果这样,对于一切 μ,表示矩阵 A_{μ} 都将有一整行(第 k 行)为零,这与非奇异表示的前提不合,所以 $\overline{H}$ 的任一对角元都不可能为零.

于是,可以定义两个实的对角矩阵 D_1 和 D_2:

$$(D_1)_{kk} = (\overline{H})_{kk}^{\frac{1}{2}}, \quad (D_2)_{kk} = (\overline{H})_{kk}^{-\frac{1}{2}} \qquad (2.1-11)$$

它们满足

$$\begin{aligned}D_1D_1 &= \overline{H}, \qquad D_1D_2 = I_0 \\ D_1^{\dagger} &= D_1, \qquad D_2^{\dagger} = D_2 \qquad (2.1-12)\end{aligned}$$

其中 I_0 为单位矩阵.

第三步:前已证明矩阵 U 与 D_1 的存在,下面证明 UD_1 就是使表示矩阵 A_{λ} 变成幺正表示$\overline{\overline{A}}_{\lambda}$ 的变换矩阵.

$$\overline{\overline{A}}_\lambda = D_1^{-1}\overline{A}_\lambda D_1 = D_1^{-1}U^{-1}A_\lambda U D_1 = (UD_1)^{-1}A_\lambda(UD_1)$$

现在证明 $\overline{\overline{A}}_\lambda \overline{\overline{A}}_\lambda^\dagger = I_0$

$$\begin{aligned}
\overline{\overline{A}}_\lambda \overline{\overline{A}}_\lambda^\dagger &= (D_1^{-1}\overline{A}_\lambda D_1)(D_1^{-1}\overline{A}_\lambda D_1)^\dagger = D_1^{-1}\overline{A}_\lambda D_1 D_1 \overline{A}_\lambda^\dagger D_1^{-1} \\
&= D_1^{-1}\overline{A}_\lambda \overline{H}\overline{A}_\lambda^\dagger D_1^{-1} = D_1^{-1}\overline{A}_\lambda\Big(\sum_\mu \overline{A}_\mu \overline{A}_\mu^\dagger\Big)\overline{A}_\lambda^\dagger D_1^{-1} \\
&= D_1^{-1}\Big(\sum_\mu \overline{A}_\lambda \overline{A}_\mu \overline{A}_\mu^\dagger \overline{A}_\lambda^\dagger\Big) D_1^{-1} \\
&= D_1^{-1}\Big[\sum_\mu (\overline{A}_\lambda \overline{A}_\mu)(\overline{A}_\lambda \overline{A}_\mu)^\dagger\Big] D_1^{-1} \\
&= D_1^{-1}\Big(\sum_\mu \overline{A}_\mu \overline{A}_\mu^\dagger\Big) D_1^{-1} = D_1^{-1}\overline{H}D_1^{-1} \\
&= D_1^{-1}D_1 D_1 D_1^{-1} = I_0
\end{aligned}$$

这就证明了新的表示矩阵 $\overline{\overline{A}}_\lambda$ 确系幺正矩阵,于是定理得证.在证明过程中我们利用了重排列定理.

既然群的一切非奇异的矩阵表示都等价于幺正表示,所以,在以后讨论群的表示时,只讨论幺正表示.

定理二 若群 G 的两个幺正表示 D_G 和 D'_G 是等价的,那么,必然存在一个幺正矩阵 U,使

$$D'(R) = U^{-1}D(R)U \qquad \forall R \in G.$$

证明: 已知 D_G 和 D'_G 等价,必存在一个非奇异的矩阵 S,使

$$D'(R) = S^{-1}D(R)S \qquad \forall R \in G$$

显然

$$D'(R^{-1}) = S^{-1}D(R^{-1})S \qquad \forall R \in G \tag{2.1-13}$$

上式两边取厄米共轭后,得

$$D'(R^{-1})^\dagger = S^\dagger D(R^{-1})^\dagger (S^{-1})^\dagger \tag{2.1-14}$$

因为

$$\boldsymbol{D}'(R^{-1})^{\dagger}=\boldsymbol{D}'(R^{-1})^{-1}=\boldsymbol{D}'(R),$$
$$\boldsymbol{D}(R^{-1})^{\dagger}=\boldsymbol{D}(R),\quad (\boldsymbol{S}^{-1})^{\dagger}=(\boldsymbol{S}^{\dagger})^{-1}$$

所以,式(2.1-14)变成

$$\boldsymbol{D}'(R)=\boldsymbol{S}^{\dagger}\boldsymbol{D}(R)(\boldsymbol{S}^{\dagger})^{-1} \tag{2.1-15}$$

以此代入式(2.1-12),得

$$\boldsymbol{S}^{-1}\boldsymbol{D}(R)\boldsymbol{S}=\boldsymbol{S}^{\dagger}\boldsymbol{D}(R)(\boldsymbol{S}^{\dagger})^{-1} \tag{2.1-16}$$

上式左乘 $\boldsymbol{S}$,右乘 $\boldsymbol{S}^{\dagger}$ 后,得

$$\boldsymbol{D}(R)\boldsymbol{S}\boldsymbol{S}^{\dagger}=\boldsymbol{S}\boldsymbol{S}^{\dagger}\boldsymbol{D}(R) \tag{2.1-17}$$

矩阵 $\boldsymbol{S}\boldsymbol{S}^{\dagger}$ 可以与 $\boldsymbol{D}(R)$对易,这表明以 $\boldsymbol{S}\boldsymbol{S}^{\dagger}$ 作 $\boldsymbol{D}(R)$的相似变换,使 $\boldsymbol{D}(R)$不变.且

$$(\boldsymbol{S}\boldsymbol{S}^{\dagger})^{\dagger}=\boldsymbol{S}\boldsymbol{S}^{\dagger} \tag{2.1-18}$$

故 $\boldsymbol{S}\boldsymbol{S}^{\dagger}$ 是厄米矩阵,所以,必存在一个幺正矩阵 $\boldsymbol{V}$ 使之对角化,即

$$\boldsymbol{V}^{-1}\boldsymbol{S}\boldsymbol{S}^{\dagger}\boldsymbol{V}=\mathscr{S} \tag{2.1-19}$$

$\mathscr{S}$是对角矩阵,且是厄米矩阵,因为

$$\begin{aligned}\mathscr{S}^{\dagger}&=(\boldsymbol{V}^{-1}\boldsymbol{S}\boldsymbol{S}^{\dagger}\boldsymbol{V})^{\dagger}=\boldsymbol{V}^{\dagger}\boldsymbol{S}\boldsymbol{S}^{\dagger}(\boldsymbol{V}^{-1})^{\dagger}\\&=\boldsymbol{V}^{-1}\boldsymbol{S}\boldsymbol{S}^{\dagger}\boldsymbol{V}=\mathscr{S}\end{aligned} \tag{2.1-20}$$

上式利用了 $\boldsymbol{V}$ 的幺正性,即 $\boldsymbol{V}^{\dagger}=\boldsymbol{V}^{-1}$,$(\boldsymbol{V}^{-1})^{\dagger}=\boldsymbol{V}$.

由式(2.1-19)得 $\boldsymbol{S}\boldsymbol{S}^{\dagger}=\boldsymbol{V}\mathscr{S}\boldsymbol{V}^{-1}$,将此式代入式(2.1-17),得

$$\boldsymbol{V}\mathscr{S}\boldsymbol{V}^{-1}\boldsymbol{D}(R)=\boldsymbol{D}(R)\boldsymbol{V}\mathscr{S}\boldsymbol{V}^{-1} \tag{2.1-21}$$

以 $\boldsymbol{V}^{-1}$左乘上式,再右乘以 $\boldsymbol{V}$,得

$$\mathscr{S}\boldsymbol{V}^{-1}\boldsymbol{D}(R)\boldsymbol{V}=\boldsymbol{V}^{-1}\boldsymbol{D}(R)\boldsymbol{V}\mathscr{S} \tag{2.1-22}$$

上式表明$\mathscr{S}$与 $\boldsymbol{V}^{-1}\boldsymbol{D}(R)\boldsymbol{V}$ 对易.

定义一个矩阵$\mathscr{S}^{\frac{1}{2}}$，其对角元为$(\mathscr{S}^{\frac{1}{2}})_{ii}=(\mathscr{S}_{ii})^{\frac{1}{2}}$，这样，

$$\mathscr{S}^{\frac{1}{2}}\mathscr{S}^{\frac{1}{2}}=\mathscr{S} \tag{2.1-23}$$

且

$$\mathscr{S}^{\frac{1}{2}}\boldsymbol{V}^{-1}\boldsymbol{D}(R)\boldsymbol{V}=\boldsymbol{V}^{-1}\boldsymbol{D}(R)\boldsymbol{V}\mathscr{S}^{\frac{1}{2}} \tag{2.1-24}$$

以$\mathscr{S}^{-\frac{1}{2}}$左乘及右乘上式，得

$$\boldsymbol{V}^{-1}\boldsymbol{D}(R)\boldsymbol{V}\mathscr{S}^{-\frac{1}{2}}=\mathscr{S}^{-\frac{1}{2}}\boldsymbol{V}^{-1}\boldsymbol{D}(R)\boldsymbol{V} \tag{2.1-25}$$

以 $\boldsymbol{V}$ 左乘，$\boldsymbol{V}^{-1}$右乘上式，得

$$\boldsymbol{D}(R)\boldsymbol{V}\mathscr{S}^{-\frac{1}{2}}\boldsymbol{V}^{-1}=\boldsymbol{V}\mathscr{S}^{-\frac{1}{2}}\boldsymbol{V}^{-1}\boldsymbol{D}(R) \tag{2.1-26}$$

即 $\boldsymbol{V}\mathscr{S}^{-\frac{1}{2}}\boldsymbol{V}^{-1}$与 $\boldsymbol{D}(R)$对易. 令

$$\boldsymbol{M}=\boldsymbol{V}\mathscr{S}^{-\frac{1}{2}}\boldsymbol{V}^{-1} \tag{2.1-27}$$

于是，

$$\boldsymbol{D}(R)\boldsymbol{M}=\boldsymbol{M}\boldsymbol{D}(R) \tag{2.1-28}$$

令 $\boldsymbol{U}=\boldsymbol{M}\boldsymbol{S}$，下面将证明，$\boldsymbol{U}$ 是幺正矩阵，并满足式(2.1－11).

$$\boldsymbol{U}\boldsymbol{U}^{\dagger}=\boldsymbol{M}\boldsymbol{S}(\boldsymbol{M}\boldsymbol{S})^{\dagger}=\boldsymbol{M}\boldsymbol{S}\boldsymbol{S}^{\dagger}\boldsymbol{M}^{\dagger}=\boldsymbol{V}\mathscr{S}^{-\frac{1}{2}}\boldsymbol{V}^{-1}\boldsymbol{S}\boldsymbol{S}^{\dagger}\boldsymbol{V}\mathscr{S}^{-\frac{1}{2}}\boldsymbol{V}^{-1}$$

上式已利用了 $\boldsymbol{V}$ 的幺正性$(\boldsymbol{V}^{-1})^{\dagger}=\boldsymbol{V}$，也利用了$\mathscr{S}^{-\frac{1}{2}}$的厄米性$(\mathscr{S}^{-\frac{1}{2}})^{\dagger}=\mathscr{S}^{-\frac{1}{2}}$. 再利用式(2.1－19)，上式就变成

$$\boldsymbol{U}\boldsymbol{U}^{\dagger}=\boldsymbol{V}\mathscr{S}^{-\frac{1}{2}}\mathscr{S}\mathscr{S}^{-\frac{1}{2}}\boldsymbol{V}^{-1}=\boldsymbol{V}\boldsymbol{V}^{-1}=\boldsymbol{I}_0$$

所以，$\boldsymbol{U}$ 是幺正矩阵. 由式(2.1－12)及式(2.1－28)得

$$\begin{aligned}\boldsymbol{D}'(R)&=\boldsymbol{S}^{-1}\boldsymbol{M}^{-1}\boldsymbol{D}(R)\boldsymbol{M}\boldsymbol{S}=(\boldsymbol{M}\boldsymbol{S})^{-1}\boldsymbol{D}(R)(\boldsymbol{M}\boldsymbol{S})\\&=\boldsymbol{U}^{-1}\boldsymbol{D}(R)\boldsymbol{U}\end{aligned}$$

这就是式(2.1－11). 于是，定理得证.

可约表示与不可约表示　取群 G 的两个表示矩阵 $\boldsymbol{D}^{1}(A)$及

$\boldsymbol{D}^2(A)$来构造一个新的矩阵 $\boldsymbol{D}(A)$

$$\boldsymbol{D}(A)=\left[\begin{array}{c:c}\boldsymbol{D}^1(A) & 0\\ \hdashline 0 & \boldsymbol{D}^2(A)\end{array}\right] \tag{2.1-29}$$

其中 $\boldsymbol{D}^1(A)$是 l_1 维的,$\boldsymbol{D}^2(A)$是 l_2 维的,$\boldsymbol{D}(A)$是(l_1+l_2)维的,而 $\boldsymbol{D}(A)$的上半部右边 $l_1\times l_2$ 的块以及底部左边 $l_2\times l_1$ 的块中的所有元都是零.这种形式的矩阵,称为**块状对角矩阵**.可以证明 $\boldsymbol{D}(A)$也是群 G 的一个表示,因为

$$\begin{aligned}\boldsymbol{D}(A)\boldsymbol{D}(B)&=\left[\begin{array}{c:c}\boldsymbol{D}^1(A)\boldsymbol{D}^1(B) & 0\\ \hdashline 0 & \boldsymbol{D}^2(A)\boldsymbol{D}^2(B)\end{array}\right]\\&=\left[\begin{array}{c:c}\boldsymbol{D}^1(AB) & 0\\ \hdashline 0 & \boldsymbol{D}^2(AB)\end{array}\right]=\boldsymbol{D}(AB)\end{aligned} \tag{2.1-30}$$

我们称形如式(2.1-29)的表示为**可约表示**.有时,这种表示由于相似变换而变成非块状对角的形式,但仍是可约的表示.所以,表示的可约性是这样来定义(判断)的:若群 G 的表示 D_G,可以用同一个相似变换将所有群元的表示矩阵 $\boldsymbol{D}(A)$、$\boldsymbol{D}(B)$、…同时变成具有相同块结构的块状对角矩阵,那么这个表示就称为**可约表示**.如果一个表示不能做到这一点,那么这个表示就称为**不可约表示**.就是说这种表示不能用更低维数的表示来表述.

当可约表示被约化成为块状对角形式时,用不可约表示的直和来表述它的结构是方便的.在我们的例子中,若 D_G^1 及 D_G^2 是不可约表示,则可约表示 D_G 可表为

$$D_G=D_G^1\oplus D_G^2 \tag{2.1-31}$$

其中符号$\oplus$表示直和.可见,不可约表示是“基本的”表示,在实际应用中,群 G 的不可约表示是至关重要的.

§2.2 舒尔引理

舒尔引理[3]　若有一非零矩阵 A 同一个群的某一表示中的所有矩阵对易，

(1) 若此表示是不可约表示，则 $\boldsymbol{A}$ 必为单位矩阵的常数倍；

(2) 若 $\boldsymbol{A}$ 不是单位矩阵的常数倍，则表示必为可约的. 当 $\boldsymbol{A}$ 是厄米矩阵时，约化矩阵就是使 $\boldsymbol{A}$ 对角化的矩阵.

证明：设群的表示是 D_G，且是幺正的. 已知

$$\boldsymbol{D}(R)\boldsymbol{A}=\boldsymbol{A}\boldsymbol{D}(R)\quad \forall R\in G \text{ 成立} \qquad (2.2-1)$$

第一步：定理的证明只需对 $\boldsymbol{A}$ 为厄米矩阵的情况成立即可. 证明如下：取上式的厄米共轭

$$\boldsymbol{A}^{\dagger}\boldsymbol{D}(R)^{\dagger}=\boldsymbol{D}(R)^{\dagger}\boldsymbol{A}^{\dagger} \qquad (2.2-2)$$

因已知 $\boldsymbol{D}(R)$是幺正的，即 $\boldsymbol{D}(R)^{\dagger}=\boldsymbol{D}(R)^{-1}$. 于是式(2.2-2)变成

$$\boldsymbol{A}^{\dagger}\boldsymbol{D}(R)^{-1}=\boldsymbol{D}(R)^{-1}\boldsymbol{A}^{\dagger} \qquad (2.2-3)$$

以 $\boldsymbol{D}(R)$左乘及右乘上式，得

$$\boldsymbol{D}(R)\boldsymbol{A}^{\dagger}=\boldsymbol{A}^{\dagger}\boldsymbol{D}(R)\quad \forall R\in G \qquad (2.2-4)$$

用 $\boldsymbol{A}$ 和 $\boldsymbol{A}^{\dagger}$ 造两个厄米矩阵：

$$\boldsymbol{H}=\boldsymbol{A}+\boldsymbol{A}^{\dagger},\quad \boldsymbol{J}=\mathrm{i}(\boldsymbol{A}-\boldsymbol{A}^{\dagger}) \qquad (2.2-5)$$

于是舒尔引理的前提式(2.2-1)就等价于

$$\boldsymbol{D}(R)\boldsymbol{H}=\boldsymbol{H}\boldsymbol{D}(R) \qquad (2.2-6)$$

$$\boldsymbol{D}(R)\boldsymbol{J}=\boldsymbol{J}\boldsymbol{D}(R) \qquad (2.2-7)$$

只要舒尔引理对厄米矩阵 $\boldsymbol{H}$、$\boldsymbol{J}$ 证明成立，则对非厄米矩阵 $\boldsymbol{A}$ 也必然成立. 因为，若 $\boldsymbol{H}$、$\boldsymbol{J}$ 是单位矩阵的常数倍，$\boldsymbol{A}$ 也必然是这样；

另一方面，若 $\boldsymbol{A}$ 不是单位矩阵的常数倍，则 $\boldsymbol{H}$、$\boldsymbol{J}$ 中至少有一个不是单位矩阵的常数倍. 因此，舒尔引理若对厄米矩阵成立，对非厄米矩阵 $\boldsymbol{A}$ 也必然成立.

第二步：取 $\boldsymbol{A}$ 为厄米矩阵，且满足式(2.2－1). 由于厄米矩阵是肯定可以对角化的，因此，必有一幺正矩阵 $\boldsymbol{S}$ 存在，满足

$$\boldsymbol{S}^{-1}\boldsymbol{A}\boldsymbol{S}=\mathscr{A} \qquad (2.2-8)$$

其中$\mathscr{A}$为一对角矩阵. 现在我们用这个矩阵 $\boldsymbol{S}$ 对式(2.2－1)作相似变换.

$$[\boldsymbol{S}^{-1}\boldsymbol{D}(R)\boldsymbol{S}][\boldsymbol{S}^{-1}\boldsymbol{A}\boldsymbol{S}]=[\boldsymbol{S}^{-1}\boldsymbol{A}\boldsymbol{S}][\boldsymbol{S}^{-1}\boldsymbol{D}(R)\boldsymbol{S}]$$

得

$$\boldsymbol{S}^{-1}\boldsymbol{D}(R)\boldsymbol{S}\,\mathscr{A}=\mathscr{A}\,\boldsymbol{S}^{-1}\boldsymbol{D}(R)\boldsymbol{S} \qquad (2.2-9)$$

取上式的 ij 分量

$$\sum_k [S^{-1}D(R)S]_{ik}\delta_j\ \delta_{kj}=\sum_k \mathscr{A}_i\ \delta_{ik}[S^{-1}D(R)S]_{kj}$$
$$[S^{-1}D(R)S]_{ij}\mathscr{A}_j=\mathscr{A}_i\ [S^{-1}D(R)S]_{ij}$$

即

$$[S^{-1}D(R)S]_{ij}(\mathscr{A}_i-\mathscr{A}_j)=0 \qquad (2.2-10)$$

这时可以有两种情况：

(a) $\mathscr{A}$的对角元 $\mathscr{A}_i$、$\mathscr{A}_j$ 对一切 i, j 全部相同；

(b) $\mathscr{A}_i$、$\mathscr{A}_j$ 有不相同的.

第三步：先讨论情况(b)，即$\mathscr{A}$的对角元有不相同的，因此$\mathscr{A}$(因而 $\boldsymbol{A}$)不是单位矩阵的常数倍. 我们可把$\mathscr{A}$的全部对角元分成两组，令对角元 $\mathscr{A}_i=\mathscr{A}_\alpha$ 的分在第一组，其余 $\mathscr{A}_i\neq\mathscr{A}_\alpha$ 的分在另一组，记作 $\mathscr{A}_\beta$，于是式(2.2－10)就变成

$$[S^{-1}D(R)S]_{\alpha\beta}(\mathscr{A}_\alpha-\mathscr{A}_\beta)=0$$

由上式知，当 $\alpha \neq \beta$ 时，有

$$[S^{-1}D(R)S]_{\alpha\beta}=0 \quad \forall R\in G \qquad (2.2-11)$$

这时，我们进行一个相似变换，改变行和列的编号，把第一组的对角元调在前面，第二组的在后面，这时，所有的矩阵 $\boldsymbol{S}^{-1}\boldsymbol{D}(R)\boldsymbol{S}$ 就同时成为分块对角形式，即为

$$\begin{bmatrix} \times & 0 \\ 0 & \times \end{bmatrix}$$

由此得出两点结论：①全部表示矩阵 $\boldsymbol{D}(R)$ 都可以通过一个幺正变换（变换 $\boldsymbol{S}$ 加一个重新编号的变换）同时成为有相同结构的分块对角矩阵，即 $\boldsymbol{D}(R)$ 是可约的. ②约化矩阵就是使 $\boldsymbol{A}$ 对角化的矩阵.

这就证明了引理的第二部分.

第四步：讨论(1)的情况，若已知表示为不可约表示，则 $\boldsymbol{A}$ 有两种可能：① $\boldsymbol{A}$ 是单位矩阵的常数倍；② $\boldsymbol{A}$ 不是单位矩阵的常数倍. 情况②导致表示是可约的结论，与前提矛盾，因而是不可能的，所以只可能是情况①，即 $\boldsymbol{A}$ 只能是单位矩阵的常数倍. 这就证明了引理的第一部分.

至此，引理全部证完.

舒尔引理的逆定理 (1) 若除单位矩阵的常数倍外，没有任何非零矩阵能与群 G 的某一表示的所有矩阵对易，则这个表示是不可约的；

(2) 若群 G 的表示是可约的，那么，必存在至少一个非零的、不是单位矩阵的常数倍的矩阵与所有表示矩阵对易.

证明：先证后一个. 若 D_G 是群 G 的可约表示，则一定存在一个幺正矩阵 $\boldsymbol{S}$，使 $\boldsymbol{D}(R)(\forall R\in G)$ 全部变成为有相同块结构的分块对角矩阵 $\boldsymbol{D}'(R)$.

$$\boldsymbol{D}'(R)=\boldsymbol{S}^{-1}\boldsymbol{D}(R)\boldsymbol{S}, \quad \forall R\in G \qquad (2.2-12)$$

$\boldsymbol{D}'(R)$是分块对角矩阵,例如:

$$\boldsymbol{D}'(R)=\left[\begin{array}{c:c}\times & 0\\ \hdashline 0 & \times\end{array}\right]$$

取一矩阵 $\boldsymbol{A}'$,令

$$A'=\left[\begin{array}{c:c}a\boldsymbol{I}_0 & 0\\ \hdashline 0 & b\boldsymbol{I}_0\end{array}\right]$$

其中 $a\neq b$,$\boldsymbol{I}_0$ 为单位矩阵.$\boldsymbol{A}'$对角块的结构与$\boldsymbol{D}'(R)$的相同.这样,$\boldsymbol{A}'$与全部的$\boldsymbol{D}'(R)$对易,即

$$\boldsymbol{A}'\boldsymbol{D}'(R)=\boldsymbol{D}'(R)\boldsymbol{A}' \qquad (2.2-13)$$

将式(2.2－12)代入上式,得

$$\boldsymbol{A}'\boldsymbol{S}^{-1}\boldsymbol{D}(R)\boldsymbol{S}=\boldsymbol{S}^{-1}\boldsymbol{D}(R)\boldsymbol{S}\boldsymbol{A}' \qquad (2.2-14)$$

将上式两边左乘 $\boldsymbol{S}$,右乘 $\boldsymbol{S}^{-1}$得

$$\boldsymbol{S}\boldsymbol{A}'\boldsymbol{S}^{-1}\boldsymbol{D}(R)=\boldsymbol{D}(R)\boldsymbol{S}\boldsymbol{A}'\boldsymbol{S}^{-1} \qquad (2.2-15)$$

取 $\boldsymbol{A}=\boldsymbol{S}\boldsymbol{A}'\boldsymbol{S}^{-1}$,即有

$$\boldsymbol{A}\boldsymbol{D}(R)=\boldsymbol{D}(R)\boldsymbol{A},\quad \forall R\in G \qquad (2.2-16)$$

其中 $\boldsymbol{A}$ 不可能是单位矩阵的常数倍.

这就证明了对群 G 的可约表示 $\boldsymbol{D}_G$,总能找到一个非单位矩阵的常数倍的矩阵与其所有表示矩阵对易.

若除单位矩阵的常数倍外,再也找不到其他矩阵与之对易的表示,就必然是不可约表示.

这就证明了舒尔引理逆定理的全部内容.

利用舒尔引理判断群 G 的表示是否可约时,往往利用群中属于同一类的各元的表示矩阵之和,必然与群中一切元的表示矩阵对易(参看习题 2)的性质,得出几个与表示的一切矩阵对易的矩阵 $\boldsymbol{A}$.若它们不是零矩阵或单位矩阵的常数倍,就足以判断这个

表示是可约表示；若它们是单位矩阵的常数倍或者是零矩阵，就不能用此法判断了.

舒尔引理不仅提供了一个判断表示的可约性以及约化一个表示的原则方法，而且是下面几个重要定理的基础.

§2.3 表示矩阵元的正交性定理

定理：设 D_G^i 和 D_G^j 是群 G 的两个不等价的不可约的幺正表示，则

$$\sum_{R\in G} D^i(R)^*_{\alpha\gamma} D^j(R)_{\beta\delta} = \delta_{ij}\delta_{\alpha\beta}\delta_{\gamma\delta}\frac{g}{l_j} \qquad (2.3-1)$$

g 是群的阶，l_j 是不可约表示 D_G^j 的维数.

证明：定义一个 $l_j\times l_i$ 的长方矩阵 $\boldsymbol{M}$

$$\boldsymbol{M} = \sum_{R\in G} \boldsymbol{D}^j(R)\boldsymbol{X}\boldsymbol{D}^i(R)^{-1} \qquad (2.3-2)$$

l_j、l_i 分别是 D_G^j 及 D_G^i 的维数，$\boldsymbol{X}$ 是一个任意的 $l_j\times l_i$ 的长方矩阵. 为书写方便，在下面的证明中我们将 $\sum\limits_{R\in G}$ 写成 $\sum\limits_{R}$.

第一步：证明

$$\boldsymbol{D}^j(S)\boldsymbol{M} = \boldsymbol{M}\boldsymbol{D}^i(S),\quad \forall S\in G \text{ 成立} \qquad (2.3-3)$$

根据式(2.3－2)

$$\begin{aligned}
\boldsymbol{D}^j(S)\boldsymbol{M} &= \sum_R \boldsymbol{D}^j(S)\boldsymbol{D}^j(R)\boldsymbol{X}\boldsymbol{D}^i(R)^{-1} \\
&= \sum_R \boldsymbol{D}^j(S)\boldsymbol{D}^j(R)\boldsymbol{X}\boldsymbol{D}^i(R)^{-1}\boldsymbol{D}^i(S)^{-1}\boldsymbol{D}^i(S) \\
&= \sum_{(SR)} \boldsymbol{D}^j(SR)\boldsymbol{X}\boldsymbol{D}^i(SR)^{-1}\boldsymbol{D}^i(S) \\
&= \boldsymbol{M}\boldsymbol{D}^i(S)
\end{aligned}$$

最后一步是根据重排列定理,对 SR 求和同对 R 求和是一样的.这就证明了式(2.3-3)成立.

第二步:讨论 $i \neq j$ 的情况,证明这时 $\boldsymbol{M}=0$

(1) $l_i \neq l_j$,可设 $l_i \leqslant l_j$,式(2.3-3)两边取厄米共轭,得

$$\boldsymbol{M}^{\dagger}\boldsymbol{D}^{j}(S)^{\dagger}=\boldsymbol{D}^{i}(S)^{\dagger}\boldsymbol{M}^{\dagger} \qquad (2.3-4)$$

或

$$\boldsymbol{M}^{\dagger}\boldsymbol{D}^{j}(S^{-1})=\boldsymbol{D}^{i}(S^{-1})\boldsymbol{M}^{\dagger} \qquad (2.3-5)$$

上式用了幺正矩阵的性质 $\boldsymbol{D}(S)^{\dagger}=\boldsymbol{D}(S)^{-1}=\boldsymbol{D}(S^{-1})$.对上式左乘 $\boldsymbol{M}$,得

$$\boldsymbol{M}\boldsymbol{M}^{\dagger}\boldsymbol{D}^{j}(S^{-1})=\boldsymbol{M}\boldsymbol{D}^{i}(S^{-1})\boldsymbol{M}^{\dagger} \qquad (2.3-6)$$

由于式(2.3-3)对于 S^{-1} 也成立,上式可写成

$$\boldsymbol{M}\boldsymbol{M}^{\dagger}\boldsymbol{D}^{j}(S^{-1})=\boldsymbol{D}^{j}(S^{-1})\boldsymbol{M}\boldsymbol{M}^{\dagger} \qquad (2.3-7)$$

矩阵 $\boldsymbol{M}\boldsymbol{M}^{\dagger}$ 可与群 G 的所有表示矩阵对易.由于 D^{j} 是不可约表示,根据舒尔引理,$\boldsymbol{M}\boldsymbol{M}^{\dagger}$ 必为一个单位矩阵的常数倍,即

$$\boldsymbol{M}\boldsymbol{M}^{\dagger}=C\boldsymbol{I}_0 \qquad (2.3-8)$$

其中 $\boldsymbol{I}_0$ 是单位矩阵.由于 $l_i \neq l_j$,所以,$\boldsymbol{M}$ 是 $l_j \times l_i$ 的长方矩阵,$\boldsymbol{M}^{\dagger}$ 则是 $l_i \times l_j$ 的长方矩阵.而 $\boldsymbol{M}\boldsymbol{M}^{\dagger}$ 是 $l_j \times l_j$ 的方矩阵.我们亦可将 $\boldsymbol{M}$ 写成 $l_j \times l_j$ 的方矩阵,其中有 (l_j-l_i) 列是零,$\boldsymbol{M}^{\dagger}$ 也是 $l_j \times l_j$ 的方矩阵,其中补入 (l_j-l_i) 行零,即

$$\overset{(l_j-l_i)\text{列}}{[\boldsymbol{M} \;\vdots\; 0]}\begin{bmatrix}\boldsymbol{M}^{\dagger}\\ \cdots\cdots \\ 0\end{bmatrix}_{(l_j-l_i)\text{行}}=[\boldsymbol{M}\boldsymbol{M}^{\dagger}] \qquad (2.3-9)$$

因此,

$$\det MM^{\dagger}=\det[\,M \;\vdots\; 0\,]\times\det\begin{bmatrix}M^{\dagger}\\ \cdots\cdots\\ 0\end{bmatrix}=0 \qquad (2.3-10)$$

另一方面,由式(2.3-8)得

$$\det MM^{\dagger}=C^{l_j} \qquad (2.3-11)$$

由式(2.3-10)与式(2.3-11)相比,得

$$C=0,\quad MM^{\dagger}=0 \qquad (2.3-12)$$

即

$$\sum_{\lambda}M_{\mu\lambda}M_{\lambda\nu}^{\dagger}=\sum_{\lambda}M_{\mu\lambda}M_{\nu\lambda}^{*}=0 \qquad (2.3-13)$$

对于所有的 μ 及 ν 成立.当取 $\mu=\nu$ 时,有

$$\sum_{\lambda}|M_{\mu\lambda}|^{2}=0,\text{即 } M_{\mu\lambda}=0,$$

也就是说

$$M=0 \qquad (2.3-14)$$

(2) 当 $l_i=l_j$ 时,M 是个方矩阵.从式(2.3-8)得

$$\det M\times\det M^{\dagger}=C^{l_i}$$

即

$$(\det M)^{2}=C^{l_i} \qquad (2.3-15)$$

存在两种情况:

(a) 若 $C\neq0$,则 $\det M\neq0$,M 有逆矩阵存在,我们以 M^{-1} 左乘式(2.3-3),得

$$M^{-1}D^{j}(S)M=D^{i}(S) \qquad (2.3-16)$$

表明这两个表示是等价的.

(b) 若 $C=0$,则 $MM^{\dagger}=0$,因此 $M=0$.

这就证明了当 D_G^i 及 D_G^j 不等价时,不管 $l_i=l_j$ 还是 $l_i\neq l_j$,都有 $M=0$.所以,M 的任一矩阵元 $M_{\beta\alpha}=0$.

第三步:讨论 $i=j$ 的情况,即 $D^{i}(R)$与 $D^{j}(R)$是同一个表示

的情况，首先取 **M** 的任一个元$M_{\beta\alpha}$. 由定义知

$$M_{\beta\alpha}=\sum_{\rho}\sum_{\sigma}\sum_{R}D^{j}(R)_{\beta\rho}X_{\rho\sigma}D^{i}(R)_{\sigma\alpha}^{-1} \qquad (2.3-17)$$

由于 **X** 是任意的矩阵，所以我们可以取 $X_{\delta\gamma}=1$，而其余各元均为零. 即

$$X_{\rho\sigma}=\delta_{\rho\delta}\delta_{\sigma\gamma} \qquad (2.3-18)$$

这时，

$$\begin{aligned}M_{\beta\alpha}&=\sum_{\rho}\sum_{\sigma}\sum_{R}D^{j}(R)_{\beta\rho}\delta_{\rho\delta}\delta_{\sigma\gamma}D^{i}(R)_{\sigma\alpha}^{-1}\\&=\sum_{R}D^{j}(R)_{\beta\delta}D^{i}(R)_{\gamma\alpha}^{-1}\\&=\sum_{R}D^{i}(R)_{\alpha\gamma}^{*}D^{j}(R)_{\beta\delta}\end{aligned} \qquad (2.3-19)$$

现在，因 $i=j$，式(2.3－3)变成

$$\boldsymbol{D}^{i}(S)\boldsymbol{M}=\boldsymbol{M}\boldsymbol{D}^{i}(S),\quad \forall S\in G \qquad (2.3-20)$$

根据舒尔引理，**M** 应当是单位矩阵的常数倍，所以

$$M_{\beta\alpha}=C_{\gamma\delta}\delta_{\beta\alpha} \qquad (2.3-21)$$

常数 C 的下标 γ,δ 表明 C 的数值可能与 γ,δ 有关，即与所取的矩阵 **X** 有关，现在令 $\alpha=\beta$，并对 β 求和，于是，

$$\sum_{\beta=1}^{l_i}M_{\beta\beta}=\sum_{\beta=1}^{l_i}C_{\gamma\delta}=l_iC_{\gamma\delta} \qquad (2.3-22)$$

另一方面，当取 $X_{\delta\gamma}=1$ 时，有式(2.3－19)，令其中 $\alpha=\beta$，并对 β 取和，得

$$\begin{aligned}\sum_{\beta=1}^{l_i}M_{\beta\beta}&=\sum_{\beta}\sum_{R}D^{i}(R)_{\beta\gamma}^{*}D^{j}(R)_{\beta\delta}\\&=\sum_{\beta}\sum_{R}D^{i}(R^{-1})_{\gamma\beta}D^{j}(R)_{\beta\delta}\end{aligned}$$

$$= \sum_R D^i(E)_{\gamma\delta} = g\delta_{\gamma\delta} \tag{2.3-23}$$

将此式与式(2.3－22)相比，得

$$l_i C_{\gamma\delta} = g\delta_{\gamma\delta}$$

于是，

$$C_{\gamma\delta} = \frac{g}{l_i}\delta_{\gamma\delta} \tag{2.3-24}$$

将此式代入式(2.3－21)，得

$$M_{\beta\alpha} = \frac{g}{l_i}\delta_{\beta\alpha}\delta_{\gamma\delta} \tag{2.3-25}$$

由此式(2.3－19)成为

$$\sum_R D^i(R)^*_{\alpha\gamma} D^j(R)_{\beta\delta} = \delta_{ij}\delta_{\alpha\beta}\delta_{\gamma\delta}\frac{g}{l_i}$$

这就是表示矩阵元的正交性定理式(2.3－1).

§2.4 表示的构造

对称变换 我们考虑一个右手坐标系，**对称变换**就是在这个三维空间中把矢量 $\boldsymbol{r}$ 变为 $\boldsymbol{r}'$，从而使图形发生变动.若变换后的图形与变换前的图形重合，则作用于 $\boldsymbol{r}$ 上的算符 R 就是**对称操作**：

$$\boldsymbol{r}' = R\boldsymbol{r}$$

将上式写成矩阵形式

$$\begin{bmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} R_{11} & R_{12} & R_{13} \\ R_{21} & R_{22} & R_{23} \\ R_{31} & R_{32} & R_{33} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} \tag{2.4-1}$$

例如:对于中心反演 I,它使 $\boldsymbol{r}\rightarrow-\boldsymbol{r}$,于是,$I$ 的变换矩阵就是

$$\begin{bmatrix}-1 & 0 & 0\\ 0 & -1 & 0\\ 0 & 0 & -1\end{bmatrix}$$

对称操作的集合构成对称性群,其群元都对应着一个 3×3 的矩阵,这些矩阵就构成了一个与对称性群同构的矩阵群,因而是对称性群的一个三维表示.具体到 C_{3v}群,我们看到,在所有群元的作用下,x、y 在它们之间互相变换,而 z 总是独自变换.因此,变换矩阵具有分块对角的形式,即由一个 2×2 的矩阵及一个一维矩阵的直和构成.所以,这是个可约表示,其中 2×2 矩阵表示是不可约表示,一维表示是个恒等表示.

但是,上述方法并不能将群的各个不等价的不可约表示都找到,所以还需要寻找另外的确定群表示的方法.

函数的变换 标量函数 $f(\boldsymbol{r})$是空间每一点 $\boldsymbol{r}$ 上都有一个确定的标量值的函数.现在我们考虑在对称变换 R 下函数的变换.

设有一对称变换 R,把点 $\boldsymbol{r}$ 变到$\boldsymbol{r}'$,

$$\boldsymbol{r}'=R\boldsymbol{r} \qquad (2.4-2)$$

现在我们设想,在点 $\boldsymbol{r}$ 作此变换时,将此点处(即矢量 $\boldsymbol{r}$ 的尖端处)函数 $f(\boldsymbol{r})$的函数值一起带到新的位置 $\boldsymbol{r}'$.于是,函数值的空间分布就发生了变化,造成一个新的函数 $f'(\boldsymbol{r})$.这个新函数 $f'(\boldsymbol{r})$取决于原来的函数 $f(\boldsymbol{r})$,还取决于点的对称变换 R.我们把新老函数的关系记成

$$f'(\boldsymbol{r})=P_R f(\boldsymbol{r}) \qquad (2.4-3)$$

P_R 是作用于函数的算符,即函数空间中的算符,下标 R 表明它由对称变换R 引起的.

根据上述函数变换的定义,原来的函数在原来的点 $\boldsymbol{r}$ 上的数值,应该等于新函数在新点 $\boldsymbol{r}'$上的数值,即

$$f'(\boldsymbol{r}')=f(\boldsymbol{r}) \qquad (2.4-4)$$

由于 $\boldsymbol{r}=R^{-1}\boldsymbol{r}'$,所以有

$$f'(\boldsymbol{r}')=f(R^{-1}\boldsymbol{r}')$$

于是得

$$f'(\boldsymbol{r})=f(R^{-1}\boldsymbol{r}) \qquad (2.4-5)$$

再利用式(2.4－3),得

$$P_R f(\boldsymbol{r})=f(R^{-1}\boldsymbol{r}) \qquad (2.4-6)$$

由式(2.4－6),可以证明**函数变换算符** P_R 是幺正算符,亦可证明,$\{P_R\}$与$\{R\}$是一一对应的.若

$$\boldsymbol{r}''=S\boldsymbol{r}'=SR\boldsymbol{r}$$

那么,函数变换算符也使函数 $f(\boldsymbol{r})$作相应的变换

$$\begin{aligned}P_S P_R f(\boldsymbol{r}) &= P_S f(R^{-1}\boldsymbol{r})=f(R^{-1}S^{-1}\boldsymbol{r})\\ &= f[(SR)^{-1}\boldsymbol{r}]=P_{SR}f(\boldsymbol{r})\end{aligned} \qquad (2.4-7)$$

可见,若$\{R,S,T,\cdots\}$构成一个群,则函数空间中的算符$\{P_R,P_S,P_T,\cdots\}$也构成一个群,且与前者同构.$P_R\leftrightarrow R$,$\boldsymbol{P}_S\leftrightarrow S$,$P_S P_R=P_{SR}\leftrightarrow SR$.因此$\{R\}$与$\{P_R\}$有相同的表示.这样,我们就可以利用$\{P_R\}$作用于坐标函数上而获得与$\{R\}$同构的群的表示.

群表示的确立 在函数空间中取一组函数$\{\varphi_1(\boldsymbol{r}),\varphi_2(\boldsymbol{r}),\cdots,\varphi_n(\boldsymbol{r})\}$作为基矢,基矢的数目等于空间的维数.以 P_R 作用于某一基函数$\varphi_\alpha(\boldsymbol{r})$上得到一个新的函数,这个函数可展开为

$$P_R\varphi_\alpha(\boldsymbol{r})=\sum_\beta \varphi_\beta(\boldsymbol{r})D(R)_{\beta\alpha} \qquad (2.4-8)$$

下面证明$\{\boldsymbol{D}(R)\}$就是$\{P_R\}$的表示矩阵,从而也是$\{R\}$的表示矩阵.即证明当

$$P_S\varphi_\beta(\boldsymbol{r}) = \sum_\gamma \varphi_\gamma(\boldsymbol{r})D(S)_{\gamma\beta}$$

$$P_R\varphi_\alpha(\boldsymbol{r}) = \sum_\beta \varphi_\beta(\boldsymbol{r})D(R)_{\beta\alpha}$$

及

$$P_SP_R = P_{SR}$$

成立时,有

$$\boldsymbol{D}(S)\boldsymbol{D}(R) = \boldsymbol{D}(SR) \tag{2.4-9}$$

证明:
$$\begin{aligned}P_SP_R\varphi_\alpha(\boldsymbol{r}) &= P_S\sum_\beta\varphi_\beta(\boldsymbol{r})D(R)_{\beta\alpha}\\
&= \sum_\beta\left[P_S\varphi_\beta(\boldsymbol{r})\right]D(R)_{\beta\alpha}\\
&= \sum_\beta\left[\sum_\gamma\varphi_\gamma(\boldsymbol{r})D(S)_{\gamma\beta}\right]D(R)_{\beta\alpha}\\
&= \sum_\gamma\varphi_\gamma(\boldsymbol{r})\left[\sum_\beta D(S)_{\gamma\beta}D(R)_{\beta\alpha}\right]\\
&= \sum_\gamma\varphi_\gamma(\boldsymbol{r})\left[D(S)D(R)\right]_{\gamma\alpha}\end{aligned} \tag{2.4-10}$$

另一方面

$$P_SP_R\varphi_\alpha(\boldsymbol{r}) = P_{SR}\varphi_\alpha(\boldsymbol{r}) = \sum_\gamma\varphi_\gamma(\boldsymbol{r})D(SR)_{\gamma\alpha} \tag{2.4-11}$$

以此式与上式相比得式(2.4-9),即

$$\boldsymbol{D}(S)\boldsymbol{D}(R) = \boldsymbol{D}(SR)$$

这就证明了$\{\boldsymbol{D}(R)\}$与$\{P_R\}$同构,从而也与$\{R\}$同构,所以是$\{R\}$的一个表示.

对称群G的这一表示D_G的维数,决定于函数空间的维数,这就提供了一个寻求各种不同维数的表示的方法,即取不同维数的适当的函数空间,就可以得到群G的不同维数的表示.

例1 求D_{2d}群的表示.D_{2d}群是一个八阶的群,由八个对称操作组成,它们是E,c_{2z},c_{2x},c_{2y},$\sigma_{d1}(Ic_{2xy})$,$\sigma_{d2}(Ic_{2x\bar{y}})$,$Ic_{4z}$及$Ic_{4z}^{-1}$.

(1) 对称操作的变换矩阵　上面八个对称操作都使 $\boldsymbol{r}$ 变成 $\boldsymbol{r}'$,写成矩阵形式就是

$$\begin{bmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{bmatrix} = R \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix}$$

于是,

$$E = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

$$\begin{bmatrix} -x \\ -y \\ z \end{bmatrix} = c_{2z} \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} \qquad c_{2z} = \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

$$\begin{bmatrix} x \\ -y \\ -z \end{bmatrix} = c_{2x} \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} \qquad c_{2x} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix}$$

$$\begin{bmatrix} -x \\ y \\ -z \end{bmatrix} = c_{2y} \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} \qquad c_{2y} = \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix}$$

$$\begin{bmatrix} -y \\ -x \\ z \end{bmatrix} = \sigma_{d1} \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} \qquad \sigma_{d1} = \begin{bmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

$$\begin{bmatrix} -y \\ -x \\ z \end{bmatrix} = \sigma_{d2} \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} \qquad \sigma_{d2} = \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

$$\begin{bmatrix} y \\ -x \\ -z \end{bmatrix} = Ic_{4z} \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} \qquad Ic_{4z} = \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix}$$

$$\begin{bmatrix} -y \\ x \\ -z \end{bmatrix} = Ic_{4z}^{-1} \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} \qquad Ic_{4z}^{-1} = \begin{bmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix}$$

当变换矩阵的每行每列各仅有一个 +1 或 -1 的情况下，我们可以用下列简化记号：

$$E = (xyz) \qquad c_{2z} = (\bar{x}\bar{y}z) \qquad c_{2x} = (x\bar{y}\bar{z})$$

$$c_{2y} = (\bar{x}y\bar{z}) \qquad \sigma_{d_1} = (\bar{y}\bar{x}z) \qquad \sigma_{d_2} = (yxz)$$

$$Ic_{4z} = (y\bar{x}\bar{z}) \qquad Ic_{4z}^{-1} = (\bar{y}x\bar{z})$$

这种记号的意义如下：以 $\sigma_{d_1} = (\bar{y}\bar{x}z)$ 为例，这记号表明用 σ_{d_1} 作用于 $\begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix}$ 上得到 $\begin{bmatrix} -y \\ -x \\ z \end{bmatrix}$. 也可以这样来理解：在一列矩阵中，由上而下的三个位置称为位置 x，位置 y 及位置 z，$\sigma_{d1} = (\bar{y}\bar{x}z)$ 的意思是把 y 位置中的那个字母(不管它是什么)改变一个符号放到位置 x 中，把原在位置 x 的那个字母，改变符号放在位置 y 中，z 不动等. 这相当于以前讲过的置换操作的推广(在置换操作中没有改变符号的问题)，即

$$(\bar{y}\bar{x}z) \rightarrow \begin{pmatrix} \bar{y} & \bar{x} & z \\ x & y & z \end{pmatrix}$$

又如

$$\sigma_{d2}\sigma_{d1} = (yxz)(\bar{y}\bar{x}z) = (\bar{x}\bar{y}z) = c_{2z}$$

即将位置 x 的东西改变符号后又放回位置 x，对位置 y 的东西也是改变符号后放回位置 y 中去，位置 z 的东西不变.

(2) 建立以 x, y, z 为自变量的函数空间，例如我们取六个函数作基矢：

$$\varphi_1(x,y,z)=x^2 \qquad \varphi_4(x,y,z)=yz$$
$$\varphi_2(x,y,z)=y^2 \qquad \varphi_5(x,y,z)=zx$$
$$\varphi_3(x,y,z)=z^2 \qquad \varphi_6(x,y,z)=xy$$

这样的函数空间包含 x,y,z 的全部二次齐次式.

利用公式(2.4－6)及(2.4－8),用 D_{2d}群的八个操作分别对六个函数作用,得出下表.其中除了 Ic_{4z}与 Ic_{4z}^{-1}外,其余六个操作的逆操作与正操作相同.

$$(Ic_{4z})^{-1}=Ic_{4z}^{-1}, \quad (Ic_{4z}^{-1})^{-1}=Ic_{4z}$$

φ_α	$P_E\varphi_\alpha$	$P_{c_{2z}}\varphi_\alpha$	$P_{c_{2x}}\varphi_\alpha$	$P_{c_{2y}}\varphi_\alpha$	$P_{\sigma_{d1}}\varphi_\alpha$	$P_{\sigma_{d2}}\varphi_\alpha$	$P_{Ic_{4z}}\varphi_\alpha$	$P_{Ic_{4z}^{-1}}\varphi_\alpha$
φ_1	φ_1	φ_1	φ_1	φ_1	φ_2	φ_2	φ_2	φ_2
φ_2	φ_2	φ_2	φ_2	φ_2	φ_1	φ_1	φ_1	φ_1
φ_3	φ_3	φ_3	φ_3	φ_3	φ_3	φ_3	φ_3	φ_3
φ_4	φ_4	$-\varphi_4$	φ_4	$-\varphi_4$	$-\varphi_5$	φ_5	$-\varphi_5$	φ_5
φ_5	φ_5	$-\varphi_5$	$-\varphi_5$	φ_5	$-\varphi_4$	φ_4	φ_4	$-\varphi_4$
φ_6	φ_6	φ_6	$-\varphi_6$	$-\varphi_6$	φ_6	φ_6	$-\varphi_6$	$-\varphi_6$

由此得到的表示矩阵为

$$\boldsymbol{D}(E)=\left[\begin{array}{ccc:ccc} 1 & 0 & 0 & & & \\ 0 & 1 & 0 & & 0 & \\ 0 & 0 & 1 & & & \\ \hdashline & & & 1 & 0 & 0 \\ & 0 & & 0 & 1 & 0 \\ & & & 0 & 0 & 1 \end{array}\right]$$

$$\boldsymbol{D}(c_{2z})=\left[\begin{array}{ccc:ccc} 1 & 0 & 0 & & & \\ 0 & 1 & 0 & & 0 & \\ 0 & 0 & 1 & & & \\ \hdashline & & & -1 & 0 & 0 \\ & 0 & & 0 & -1 & 0 \\ & & & 0 & 0 & 1 \end{array}\right]$$

$$\boldsymbol{D}(c_{2x})=\left[\begin{array}{ccc:ccc}1&0&0&&&\\0&1&0&&0&\\0&0&1&&&\\\hdashline&&&1&0&0\\&0&&0&-1&0\\&&&0&0&-1\end{array}\right]$$

$$\boldsymbol{D}(c_{2y})=\left[\begin{array}{ccc:ccc}1&0&0&&&\\0&1&0&&0&\\0&0&1&&&\\\hdashline&&&-1&0&0\\&0&&0&1&0\\&&&0&0&-1\end{array}\right]$$

$$\boldsymbol{D}(\sigma_{d_1})=\left[\begin{array}{ccc:ccc}0&1&0&&&\\1&0&0&&0&\\0&0&1&&&\\\hdashline&&&0&-1&0\\&0&&-1&0&0\\&&&0&0&1\end{array}\right]$$

$$\boldsymbol{D}(\sigma_{d_2})=\left[\begin{array}{ccc:ccc}0&1&0&&&\\1&0&0&&0&\\0&0&1&&&\\\hdashline&&&0&1&0\\&0&&1&0&0\\&&&0&0&1\end{array}\right]$$

$$\boldsymbol{D}(Ic_{4z})=\left[\begin{array}{ccc:ccc}0&1&0&&&\\1&0&0&&0&\\0&0&1&&&\\\hdashline&&&0&-1&0\\&0&&1&0&0\\&&&0&0&-1\end{array}\right]$$

$$
\boldsymbol{D}(Ic_{4z}^{-1})=\left[\begin{array}{ccc|ccc}
0 & 1 & 0 & & & \\
1 & 0 & 0 & & 0 & \\
0 & 0 & 1 & & & \\
\hline
 & & & 0 & 1 & 0 \\
 & 0 & & -1 & 0 & 0 \\
 & & & 0 & 0 & -1
\end{array}\right]
$$

这就是所求的表示.这个表示显然是可约表示,因为,所有八个群元的表示矩阵都是具有相同结构的块状对角矩阵,形如

这个矩阵除了在对角上的方块之外,其余的矩阵元都是零.这表明,φ_1 及 φ_2 构成一个函数子空间,八个函数变换算符 P_R 作用在这个子空间的矢量上,结果仍在此子空间中,这就是说,φ_1、φ_2 所构成的子空间是全部群元的不变子空间.同样,φ_4、φ_5 所构成的子空间,以及单独由 φ_3、φ_6 所构成的子空间都是整个群元的不变子空间.这些子空间的维数都比原来的函数空间的维数低.

根据定义,所得的 6×6 矩阵表示是可约表示,它是由四个维数较低的表示的直和构成的.这四个表示与四个不变子空间相对应.由此看出,如果在所选取的表示空间中含有若干个全部群元的不变子空间,那么表示是可约的.可以验证,6×6 矩阵中头一个 2×2矩阵也是可约表示.所以 6×6 矩阵表示是由四个一维表示和一个二维不可约表示的直和构成的.

例 2 求正三角形对称群 D_3 的表示.这里不用 x、y、z 作为函数的变量而用 r,θ 作为变量.

(1) 对称操作　群中的六个操作对 r、θ 的作用如下:

$$E:\begin{cases}Er=r\\E\theta=\theta\end{cases}\qquad A:\begin{cases}Ar=r\\A\theta=-\theta\end{cases}\qquad B:\begin{cases}Br=r\\B\theta=120^\circ-\theta\end{cases}$$

$$C:\begin{cases}Cr=r\\C\theta=240^\circ-\theta\end{cases}\qquad D:\begin{cases}Dr=r\\D\theta=\theta+120^\circ\end{cases}\qquad F:\begin{cases}Fr=r\\F\theta=\theta-120^\circ\end{cases}$$

(2) 表示空间　取一个三维函数空间,以下面的三个函数为基

$$\varphi_1(\theta)=\cos^2\theta\quad \varphi_2(\theta)=\sin^2\theta\quad \varphi_3(\theta)=\sqrt{2}\cos\theta\sin\theta$$

这三个函数是线性无关的.

求表示矩阵时,仍利用公式

$$P_R\varphi_\alpha(\boldsymbol{r})=\varphi_\alpha(R^{-1}\boldsymbol{r})=\sum_\beta\varphi_\beta D_{\beta\alpha}(R)$$

例如求 A 的表示:

$$P_A\varphi_1(\theta)=\cos^2(-\theta)=\cos^2\theta=\varphi_1$$

$$P_A\varphi_2(\theta)=\sin^2(-\theta)=\sin^2\theta=\varphi_2$$

$$P_A\varphi_3(\theta)=\sqrt{2}\cos(-\theta)\sin(-\theta)=-\sqrt{2}\cos\theta\sin\theta=-\varphi_3$$

由此得

$$\boldsymbol{D}(A)=\begin{bmatrix}1&0&0\\0&1&0\\0&0&-1\end{bmatrix}$$

再求 C 的表示:

$$P_C\varphi_1(\theta)=\cos^2(240^\circ-\theta)=\left(-\frac{1}{2}\cos\theta-\frac{\sqrt{3}}{2}\sin\theta\right)^2$$

$$=\frac{1}{4}\cos^2\theta+\frac{3}{4}\sin^2\theta+\frac{\sqrt{6}}{4}(\sqrt{2}\cos\theta\sin\theta)$$

$$= \frac{1}{4}\varphi_1 + \frac{3}{4}\varphi_2 + \frac{\sqrt{6}}{4}\varphi_3 = \varphi_1 D_{11} + \varphi_2 D_{21} + \varphi_3 D_{31}$$

$$P_C\varphi_2(\theta) = \sin^2(240° - \theta) = \left(-\frac{\sqrt{3}}{2}\cos\theta + \frac{1}{2}\sin\theta\right)^2$$

$$= \frac{3}{4}\cos^2\theta + \frac{1}{4}\sin^2\theta - \frac{\sqrt{3}}{2}\cos\theta\sin\theta$$

$$= \frac{3}{4}\varphi_1 + \frac{1}{4}\varphi_2 - \frac{\sqrt{6}}{4}\varphi_3 = \varphi_1 D_{12} + \varphi_2 D_{22} + \varphi_3 D_{32}$$

$$P_C\varphi_3(\theta) = \sqrt{2}\cos(240° - \theta)\sin(240° - \theta)$$

$$= \frac{\sqrt{6}}{4}\varphi_1 - \frac{\sqrt{6}}{4}\varphi_2 + \frac{1}{2}\varphi_3 = \varphi_1 D_{13} + \varphi_2 D_{23} + \varphi_3 D_{33}$$

于是,得 $\boldsymbol{D}(C)$为

$$\boldsymbol{D}(C) = \begin{bmatrix} \frac{1}{4} & \frac{3}{4} & \frac{\sqrt{6}}{4} \\ \frac{3}{4} & \frac{1}{4} & -\frac{\sqrt{6}}{4} \\ \frac{\sqrt{6}}{4} & -\frac{\sqrt{6}}{4} & \frac{1}{2} \end{bmatrix}$$

其它几个表示矩阵为

$$\boldsymbol{D}(B) = \begin{bmatrix} \frac{1}{4} & \frac{3}{4} & -\frac{\sqrt{6}}{4} \\ \frac{3}{4} & \frac{1}{4} & \frac{\sqrt{6}}{4} \\ -\frac{\sqrt{6}}{4} & \frac{\sqrt{6}}{4} & \frac{1}{2} \end{bmatrix} \quad \boldsymbol{D}(D) = \begin{bmatrix} \frac{1}{4} & \frac{3}{4} & \frac{\sqrt{6}}{4} \\ \frac{3}{4} & \frac{1}{4} & -\frac{\sqrt{6}}{4} \\ -\frac{\sqrt{6}}{4} & \frac{\sqrt{6}}{4} & -\frac{1}{2} \end{bmatrix}$$

$$\boldsymbol{D}(F) = \begin{bmatrix} \frac{1}{4} & \frac{3}{4} & -\frac{\sqrt{6}}{4} \\ \frac{3}{4} & \frac{1}{4} & \frac{\sqrt{6}}{4} \\ \frac{\sqrt{6}}{4} & -\frac{\sqrt{6}}{4} & -\frac{1}{2} \end{bmatrix}$$

(3) 结果讨论　这次所得的表示矩阵，不呈分块对角的形式，但这并不能说明表示空间中一定不会有若干个全部群元的维数较低的不变子空间.

在本例中，从三个基函数的形式就可以看出，对于全部群元的不变子空间是存在的，那就是 $\varphi_1+\varphi_2=\cos^2\theta+\sin^2\theta=1$. 这是一个一维子空间，它不受任何群元作用的影响. 只是由于所取的基函数 φ_1、φ_2 及 φ_3 没有一个全在这不变子空间之中. 所以，表示矩阵才不呈分块对角的形式. 如果另取一套新基矢，例如取

$$\varphi_1'=\frac{1}{2}\varphi_1-\frac{1}{2}\varphi_2+\frac{1}{\sqrt{2}}\varphi_3$$

$$\varphi_2'=-\frac{1}{2}\varphi_1+\frac{1}{2}\varphi_2+\frac{1}{\sqrt{2}}\varphi_3$$

$$\varphi_3'=\frac{1}{\sqrt{2}}\varphi_1+\frac{1}{\sqrt{2}}\varphi_2=\frac{1}{\sqrt{2}}$$

新基矢与原基矢的关系是

$$(\varphi_1',\varphi_2',\varphi_3')=(\varphi_1,\varphi_2,\varphi_3)\begin{bmatrix}\frac{1}{2} & -\frac{1}{2} & \frac{1}{\sqrt{2}}\\ -\frac{1}{2} & \frac{1}{2} & \frac{1}{\sqrt{2}}\\ \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} & 0\end{bmatrix}$$

变换矩阵 $\boldsymbol{S}$ 为

$$\boldsymbol{S}=\begin{bmatrix}\frac{1}{2} & -\frac{1}{2} & \frac{1}{\sqrt{2}}\\ -\frac{1}{2} & \frac{1}{2} & \frac{1}{\sqrt{2}}\\ \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} & 0\end{bmatrix}=\boldsymbol{S}^{-1}$$

在新基矢下，表示矩阵为 $\boldsymbol{D}'(S)$，且

$$\boldsymbol{D}'(R)=\boldsymbol{S}^{-1}\boldsymbol{D}(R)\boldsymbol{S},\quad \forall R\in G \text{ 成立}$$

于是，

$$\boldsymbol{D}'(E)=\begin{bmatrix}1&0&0\\0&1&0\\0&0&1\end{bmatrix}\qquad \boldsymbol{D}'(A)=\begin{bmatrix}0&-1&0\\-1&0&0\\0&0&1\end{bmatrix}$$

$$\boldsymbol{D}'(B)=\begin{bmatrix}-\frac{\sqrt{3}}{2}&\frac{1}{2}&0\\\frac{1}{2}&\frac{\sqrt{3}}{2}&0\\0&0&1\end{bmatrix}\qquad \boldsymbol{D}'(C)=\begin{bmatrix}\frac{\sqrt{3}}{2}&\frac{1}{2}&0\\\frac{1}{2}&-\frac{\sqrt{3}}{2}&0\\0&0&1\end{bmatrix}$$

$$\boldsymbol{D}'(D)=\begin{bmatrix}-\frac{1}{2}&\frac{\sqrt{3}}{2}&0\\-\frac{\sqrt{3}}{2}&-\frac{1}{2}&0\\0&0&1\end{bmatrix}\qquad \boldsymbol{D}'(F)=\begin{bmatrix}-\frac{1}{2}&-\frac{\sqrt{3}}{2}&0\\\frac{\sqrt{3}}{2}&-\frac{1}{2}&0\\0&0&1\end{bmatrix}$$

这些矩阵显示了分块对角的形式，说明表示 D_G 是可约的.

从上面的例中看到，基函数作了变换(重新组合)，则表示矩阵作了相似变换，得到一个与原来的表示等价的表示.这是基函数的一个普遍的性质，将在下节证明.

§2.5 基函数的性质[3][4][22]

定理一 函数 $\{\varphi_\lambda^j(\boldsymbol{r})\}$ 成为群 G 的第 j 个不可约表示 D_G^j 的基函数的充要条件是

$$\varphi_\lambda^j(\boldsymbol{r})=\frac{l_j}{g}\sum_{R\in G}D^j(R)^*_{\lambda\mu}P_R\varphi_\mu^j(\boldsymbol{r})\qquad(2.5-1)$$

其中,g 是群 G 的阶,l_j 是第 j 个不可约表示 D_G^j 的维数,P_R 是函数变换算符.

证明:若 $\varphi_\lambda^j(\boldsymbol{r})$是不可约表示 D_G^j 的基函数,根据定义有

$$P_R\varphi_\lambda^j(\boldsymbol{r}) = \sum_\mu D^j(R)_{\mu\lambda}\varphi_\mu^j(\boldsymbol{r}) \qquad (2.5-2)$$

上式两边乘以 $D^i(R)^*_{\mu'\lambda'}$,并对所有群元求和,得

$$\begin{aligned}\sum_{R\in G}D^i(R)^*_{\mu'\lambda'}P_R\varphi_\lambda^j(\boldsymbol{r}) &= \sum_{R\in G}\sum_\mu D^i(R)^*_{\mu'\lambda'}D^j(R)_{\mu\lambda}\varphi_\mu^j(\boldsymbol{r})\\ &= \sum_\mu\left[\sum_{R\in G}D^i(R)^*_{\mu'\lambda'}D^j(R)_{\mu\lambda}\right]\varphi_\mu^j(\boldsymbol{r})\\ &= \sum_\mu \frac{g}{l_i}\delta_{ij}\delta_{\mu'\mu}\delta_{\lambda'\lambda}\varphi_\mu^j(\boldsymbol{r}) \qquad (2.5-3)\end{aligned}$$

上式最后一步利用了表示矩阵元的正交性定理.

令 $j=i,\mu=\mu',\lambda=\lambda'$,式(2.5-3)就变成

$$\varphi_{\mu'}^i(\boldsymbol{r}) = \frac{l_i}{g}\sum_{R\in G}D^i(R)^*_{\mu'\lambda'}P_R\varphi_{\lambda'}^i(\boldsymbol{r}) \qquad (2.5-4)$$

由于式中上、下标的选取是任意的,所以,可将它们变换一下,例如 $i\to j,\mu'\to\lambda,\lambda'\to\mu$,则式(2.5-4)就与式(2.5-1)完全一样了,这就证明了式(2.5-1)是$\{\varphi_\lambda^j(\boldsymbol{r})\}$作为不可约表示 D_G^j 的基函数的必要条件.

下面证明如果函数$\{\varphi_\lambda^j(\boldsymbol{r})\}$满足式(2.5-1),则必为 D_G^j 的基,即满足式(2.5-2).我们用 P_S 作用于式(2.5-1)两边,得

$$P_S\varphi_\lambda^j(\boldsymbol{r}) = \frac{l_j}{g}\sum_{R\in G}D^j(R)^*_{\lambda\mu}P_SP_R\varphi_\mu^j(\boldsymbol{r}) \qquad (2.5-5)$$

上式右边对所有群元求和,根据重排列定理,可将求和号内的群元 R 用$S^{-1}R$ 来代替,于是,

$$P_S\varphi_\lambda^j(\boldsymbol{r}) = \frac{l_j}{g}\sum_{R\in G}D^j(S^{-1}R)^*_{\lambda\mu}P_SP_{S^{-1}R}\varphi_\mu^j(\boldsymbol{r})$$

$$= \frac{l_j}{g} \sum_{R \in G} \sum_{\nu} D^j(S^{-1})^*_{\lambda\nu} D^j(R)^*_{\nu\mu} P_R \varphi^j_\mu(\boldsymbol{r})$$

$$= \sum_{\nu} D^j(S^{-1})^*_{\lambda\nu} \left[\frac{l_j}{g} \sum_{R \in G} D^j(R)^*_{\nu\mu} P_R \varphi^j_\mu(\boldsymbol{r}) \right] \tag{2.5-6}$$

将式(2.5－1)代入上式右边,得

$$P_S \varphi^j_\lambda(\boldsymbol{r}) = \sum_{\nu} D^j(S^{-1})^*_{\lambda\nu} \varphi^j_\nu(\boldsymbol{r}) \tag{2.5-7}$$

由于 $\boldsymbol{D}^j(S^{-1})^* = [\boldsymbol{D}^j(S)^*]^{-1} = \widetilde{\boldsymbol{D}^j(S)}$,所以,式(2.5－7)变成

$$P_S \varphi^j_\lambda(\boldsymbol{r}) = \sum_{\nu} D^j(S)_{\nu\lambda} \varphi^j_\nu(\boldsymbol{r})$$

这就是式(2.5－2),说明$\{\varphi^j_\lambda(\boldsymbol{r})\}$是 D^j_G 的基函数.

定理二 属于两个不等价不可约幺正表示的基函数,以及同一不可约幺正表示的不同列的基函数是正交的.即

$$(\varphi^i_\alpha(\boldsymbol{r}), \psi^j_\beta(\boldsymbol{r})) = \delta_{ij}\delta_{\alpha\beta} f \tag{2.5-8}$$

其中,$\varphi^i_\alpha(\boldsymbol{r})$是不可约表示 D^i_G 的第α 列基函数,$\psi^j_\beta(\boldsymbol{r})$是不可约表示 D^j_G 的第β 列基函数;f 是与α、β 无关的常数.这个定理通常称为**基函数的正交性定理**.这个定理有以下几层意思:

(1) 荷载一个幺正表示的基函数一定是相互正交的;

(2) 两个不等价不可约的幺正表示的两组基函数互相正交,即每一基函数不仅与本组内的各函数正交,而且与另一组内的所有基函数正交;

(3) 若$\{\varphi^i_\alpha\}$与$\{\psi^j_\beta\}$是互相等价的两个不可约幺正表示的基函数,则两组内部各函数之间是正交的,但两组间相对应的基函数之间并不正交.

证明:作这两组基函数之间的标积,并利用 P_R 的幺正性,得

$$(\varphi^i_\alpha, \psi^j_\beta) = (P_R \varphi^i_\alpha, P_R \psi^j_\beta)$$

$$= \left(\sum_{\gamma} D^i(R)_{\gamma\alpha}\varphi_{\gamma}^i, \sum_{\gamma'} D^j(R)_{\gamma'\beta}\psi_{\gamma'}^j \right)$$

$$= \sum_{\gamma\gamma'} D^i(R)_{\gamma\alpha}^* D^j(R)_{\gamma'\beta}(\varphi_{\gamma}^i, \psi_{\gamma'}^j) \qquad (2.5-9)$$

将上式两边对所有的群元求和,并利用表示矩阵元的正交性定理(2.3-1),上式变成

$$g(\varphi_{\alpha}^i, \psi_{\beta}^j) = \sum_{\gamma\gamma'} \frac{g}{l_j}\delta_{ij}\delta_{\gamma\gamma'}\delta_{\alpha\beta}(\varphi_{\gamma}^i, \psi_{\gamma'}^j)$$

$$= \frac{g}{l_j}\delta_{ij}\delta_{\alpha\beta}\sum_{\gamma}(\varphi_{\gamma}^i, \psi_{\gamma}^j) \qquad (2.5-10)$$

右式中内积之和与 γ 的取值无关,经整理后,上式可写成

$$(\varphi_{\alpha}^i, \psi_{\beta}^j) = \delta_{ij}\delta_{\alpha\beta}f$$

这就是所要证明的定理.

定理三 若基函数 $\psi_1(\boldsymbol{r}), \psi_2(\boldsymbol{r}), \cdots, \psi_l(\boldsymbol{r})$满足

$$(\psi_n(\boldsymbol{r}), \psi_m(\boldsymbol{r})) = C\delta_{n,m} \qquad (2.5-11)$$

则由这组基函数荷载的表示 D_G 是一个幺正表示. C 是与 n、m 无关的正数.

证明:已知$(P_R\psi_n(\boldsymbol{r}), P_R\psi_m(\boldsymbol{r})) = (\psi_n(\boldsymbol{r}), \psi_m(\boldsymbol{r}))$, $\forall R \in G$ 成立,由式(2.5-2)得

$$(P_R\psi_n(\boldsymbol{r}), P_R\psi_m(\boldsymbol{r})) = \sum_{p,q} D(R)_{qn}^* D(R)_{pm}(\psi_q(\boldsymbol{r}), \psi_p(\boldsymbol{r}))$$

由式(2.5-11),上式右边为

$$C\sum_{p,q} D(R)_{qn}^* D(R)_{pm}\delta_{q,p} = C\sum_{p} D(R)_{pn}^* D(R)_{pm} = C\delta_{n,m}$$

经整理后,上式变成

$$\sum_{p} D(R)_{pn}^* D(R)_{pm} = \delta_{n,m} \qquad (2.5-12)$$

由于 $D(R)_{pn}^* = \widetilde{D(R)}_{np}^* = D(R)_{np}^{\dagger}$,所以,式(2.5-12)成为

$$\sum_{p} D(R)^{\dagger}_{np} D(R)_{pm} = \delta_{n,m} \qquad (2.5-13)$$

这表明，

$$\boldsymbol{D}(R)^{\dagger}\boldsymbol{D}(R) = \boldsymbol{I}_0 \qquad (2.5-14)$$

其中 $\boldsymbol{I}_0$ 是单位矩阵，式(2.5－14)表明 $\boldsymbol{D}(R)$是幺正矩阵，所以，D_G 是幺正表示.

定理四 若 $\varphi_1(\boldsymbol{r}),\varphi_2(\boldsymbol{r}),\cdots,\varphi_l(\boldsymbol{r})$是群 G 的表示 D_G 的基函数，另有一套线性无关的函数 $\psi_1(\boldsymbol{r}),\psi_2(\boldsymbol{r}),\cdots,\psi_l(\boldsymbol{r})$，它们可用基函数的线性组合表出，即

$$\psi_m(\boldsymbol{r}) = \sum_{n=1}^{l} S_{nm}\varphi_n(\boldsymbol{r}) \qquad (2.5-15)$$

那么，函数 $\psi_1(\boldsymbol{r}),\psi_2(\boldsymbol{r}),\cdots,\psi_l(\boldsymbol{r})$可以荷载群 G 的表示 D'_G，而且，

$$\boldsymbol{D}'(R) = \boldsymbol{S}^{-1}\boldsymbol{D}(R)\boldsymbol{S}, \quad \forall R \in G \text{ 成立} \qquad (2.5-16)$$

其中 $\boldsymbol{S}$ 是$l\times l$ 矩阵，由矩阵元 S_{nm}组成.

证明：由式(2.5－15)得

$$\varphi_n(\boldsymbol{r}) = \sum_{m=1}^{l} S^{-1}_{mn}\psi_m(\boldsymbol{r}) \qquad (2.5-17)$$

以 P_R 作用于$\psi_m(\boldsymbol{r})$上得

$$\begin{aligned}
P_R\psi_m(\boldsymbol{r}) &= \sum_{n=1}^{l} S_{nm}P_R\varphi_n(\boldsymbol{r}) = \sum_{n,p=1}^{l} S_{nm}D(R)_{pn}\varphi_p(\boldsymbol{r}) \\
&= \sum_{n,p,q} S_{nm}D(R)_{pn}S^{-1}_{qp}\psi_q(\boldsymbol{r}) \\
&= \sum_{q}\Big[\sum_{n,p} S^{-1}_{qp}D(R)_{pn}S_{nm}\Big]\psi_q(\boldsymbol{r}) \\
&= \sum_{q} D'(R)_{qm}\psi_q(\boldsymbol{r}) \qquad (2.5-18)
\end{aligned}$$

即

$$P_R\psi_m(\boldsymbol{r}) = \sum_q D'(R)_{qm}\psi_q(\boldsymbol{r})$$

及

$$\boldsymbol{D}'(R) = \boldsymbol{S}^{-1}\boldsymbol{D}(R)\boldsymbol{S} \tag{2.5-19}$$

由此看出，$\psi_1(\boldsymbol{r}),\psi_2(\boldsymbol{r}),\cdots,\psi_l(\boldsymbol{r})$确是群 G 的表示 D'_G 的基函数. 它们是由 D_G 的基函数重新组合而成的，其结果是使表示矩阵进行一个相似变换，即存在式(2.5-19)所表述的关系.

定理五 若$\{\varphi_k^j\}$是群 G 的第 j 个幺正表示的基函数，则其平方和在群 G 的所有元作用下是不变的，即

$$P_R\sum_k|\varphi_k^j|^2 = \sum_k|\varphi_k^j|^2, \quad \forall R\in G \tag{2.5-20}$$

证明：根据式(2.4-8)，上式左边为

$$\begin{aligned}P_R\sum_k\varphi_k^{j*}\varphi_k^j &= \sum_k\sum_{m,n}\varphi_m^{j*}D^j(R)^*_{mk}\varphi_n^jD^j(R)_{nk}\\ &= \sum_{m,n}\varphi_m^{j*}\varphi_n^j\sum_kD^j(R)^*_{mk}D^j(R)_{nk}\end{aligned} \tag{2.5-21}$$

由于表示 D_G^j 是幺正表示，所以，

$$D^j(R)^*_{mk} = D^j(R)^\dagger_{km} = D^j(R^{-1})_{km}$$

这样，式(2.5-21)中对 k 的求和成为

$$\sum_kD^j(R)_{nk}D^j(R^{-1})_{km} = D^j(E)_{nm} = \delta_{n,m}$$

将上式代回式(2.5-21)，即得

$$P_R\sum_k|\varphi_k^j|^2 = \sum_{m,n}\varphi_m^{j*}\varphi_n^j\delta_{n,m} = \sum_m|\varphi_m^j|^2$$

这就是式(2.5-20).

逆定理 若$\{\varphi_k^j\}$是满足式(2.5-20)的线性无关的函数集，则以$\{\varphi_k^j\}$为基的表示是幺正表示.

证明： 由式(2.5-21)及式(2.5-20)得

$$\sum_{m,n}\varphi_m^{j*}\varphi_n^j\sum_kD^j(R)^*_{mk}D^j(R)_{nk} = \sum_k\varphi_k^{j*}\varphi_k \tag{2.5-22}$$

已知$\{\varphi_k^j\}$是线性无关的，所以，要使上式成立，只能是

$$\sum_k D^j(R)^*_{mk} D^j(R)_{nk} = \delta_{m,n} \qquad (2.5-23)$$

由于 $D^j(R)^*_{mk} = D^j(R)^\dagger_{km}$，上式可表为

$$\sum_k D^j(R)_{nk} D^j(R)^\dagger_{km} = \delta_{m,n}$$

即

$$\boldsymbol{D}^j(R)\boldsymbol{D}^j(R)^\dagger = \boldsymbol{I}_0, \quad \forall R \in G$$

所以，$\boldsymbol{D}^j(R)$是幺正表示.

§2.6 表示的特征标

由于表示矩阵经相似变换后变成另一种形式的矩阵，所以，等价表示的形式是多种多样的. 但是，我们也可以找到一组标量，它们在相似变换下不变，因而可以用来表征所有等价的表示. 这一组标量就称为**表示的特征标**.

定义 若 D_G 是群 G 的一个 l 维的表示，那么

$$\chi(R) = \sum_{j=1}^{l} D(R)_{jj} \qquad (2.6-1)$$

就被定义为群元 R 在表示 D_G 中的特征标（也就是表示矩阵$\boldsymbol{D}(R)$的对角元之和或 $\boldsymbol{D}(R)$矩阵之迹）. 群 G 中所有 g 个群元在 D_G 中的特征标就称为这个表示的**特征标系**χ_G（有时也简称特征标）.

上述定义适用于可约表示和不可约表示. 第 j 个不可约表示 $\boldsymbol{D}^j(R)$的特征标写成$\chi^j(R)$.

从上面的定义，马上可得到下述结论：

(a) 由于相似变换并不改变矩阵的迹，所以，相互等价的表示，具有相同的特征标系.

(b) 群中属于同一类的各元，其特征标相同. 即特征标是类的函数，$\chi_C=\chi(R)$，$\forall R\in C$.

因为 R、S 属同一类，则群中必存在群元 T，使得

$$S=T^{-1}RT$$

于是，

$$\begin{aligned}\chi(S)&=\mathrm{tr}\boldsymbol{D}(S)=\mathrm{tr}\boldsymbol{D}(T^{-1}RT)\\&=\mathrm{tr}[\boldsymbol{D}(T^{-1})\boldsymbol{D}(R)\boldsymbol{D}(T)]\\&=\mathrm{tr}[\boldsymbol{D}(R)\boldsymbol{D}(T)\boldsymbol{D}(T^{-1})]\\&=\mathrm{tr}\boldsymbol{D}(R)=\chi(R)\end{aligned}$$

(c) 一个可约表示的特征标，等于约化后各不可约表示的特征标之和，即

$$\chi(R)=\sum_j\chi^j(R)a_j \qquad (2.6-2)$$

其中 a_j 是第 j 个不可约表示在可约表示中出现的次数，它被称为**约化系数**.

特征标的有关定理及公式 (1) 特征标的正交性定理. 一个群的两个不等价不可约幺正表示为 D_G^i 和 D_G^j，相应的特征标 $\chi^i(R)$ 和 $\chi^j(R)$ 必满足

$$\sum_{R\in G}\chi^i(R)^*\chi^j(R)=\delta_{ij}g \qquad (2.6-3)$$

或写成

$$\sum_C h_C\chi^i(C)^*\chi^j(C)=\delta_{ij}g \qquad (2.6-4)$$

式中 h_C 是类 C 群元的数目，g 是群 G 的阶.

证明： 利用表示矩阵元的正交性定理式(2.3-1)

$$\sum_{R\in G}D^i(R)^*_{\alpha\gamma}D^j(R)_{\beta\delta}=\delta_{ij}\delta_{\alpha\beta}\delta_{\gamma\delta}\,g/l_j$$

取 $\gamma=\alpha$ 及 $\delta=\beta$,并对 α 求和(共有 l_i 项),得

$$\sum_{R\in G}\left(\sum_{\alpha}D^i(R)^*_{\alpha\alpha}\right)D^j(R)_{\beta\beta}=\delta_{ij}\left(\sum_{\alpha}\delta_{\alpha\beta}\right)g/l_j$$

即

$$\sum_{R\in G}\chi^i(R)^*\,D^j(R)_{\beta\beta}=\delta_{ij}g/l_j \qquad (2.6-5)$$

上式再对 β 求和(共有 l_j 项),得

$$\sum_{R\in G}\chi^i(R)^*\,\chi^j(R)=\delta_{ij}\sum_{\beta}g/l_j=\delta_{ij}g$$

这就是所要证明的公式(2.6-3).

(2) 求约化系数 a_j 的公式是

$$a_j=\frac{1}{g}\sum_{R\in G}\chi^j(R)^*\,\chi(R) \qquad (2.6-6)$$

或写成

$$a_j=\frac{1}{g}\sum_{C}h_C\,\chi^j(C)^*\,\chi(C) \qquad (2.6-7)$$

式中 $\chi(R)$ 是群元 R 在可约表示 $\boldsymbol{D}_G$ 中的特征标,$\chi^j(R)$ 是群元 R 在第 j 个不可约表示的特征标,a_j 是第 j 个不可约表示 D^j_G 在可约表示 D_G 中出现的次数.

证明: 式(2.6-2)的两边乘以 $\chi^i(R)^*$,并对所有群元求和,得

$$\begin{aligned}\sum_{R\in G}\chi^i(R)^*\,\chi(R)&=\sum_{R\in G}\sum_{j}a_j\,\chi^i(R)^*\,\chi^j(R)\\&=\sum_{j}\left[\sum_{R\in G}\chi^i(R)^*\,\chi^j(R)\right]a_j\\&=\sum_{j}\delta_{ij}ga_j=ga_i\end{aligned} \qquad (2.6-8)$$

所以,

$$a_j=\frac{1}{g}\sum_{R\in G}\chi^j(R)^*\,\chi(R)$$

也可改写为

$$a_j = \frac{1}{g} \sum_C h_C \chi^j(C)^* \chi(C)$$

其中 h_C 是类 C 的群元数目.

由上面的结果看到,可约表示的特征标 $\chi(R)$ 可以唯一地确定 a_j,也就是确定了可约表示中包含多少个第 j 个不可约表示,所不能确定的仅是这些不可约表示在可约表示中的排列次序.换句话说,χ_G 确定表示 D_G 只差一个等价关系,即特征标系相同的表示是等价的.因此,如果对于一个群 G,我们已知它的全部不等价不可约表示的特征标 $\chi_G^i, i=1,2,\cdots,r$,不必知道这些不可约表示的矩阵本身,我们就可以对这个群的另一个给定的表示作出判断,而判断也只需要给定这个表示的特征标 χ_G.

(a) 如果给定这个表示的特征标系与某一个不可约表示的特征标系 χ_G^i 完全相同,那么,给定的表示是不可约表示,而且与 D_G^i 是等价的.

(b) 如果给定的表示的特征标系与任何一个不可约表示的特征标系都不同,那么这个表示肯定是可约表示.利用约化系数的公式(2.6-6)将其约化为不可约表示的直和.

(3) 不可约表示的判据.一个表示是不可约的充要条件是其特征标满足方程

$$\sum_{R \in G} \chi(R)^* \chi(R) = g \tag{2.6-9}$$

或

$$\sum_C h_C \chi^*(C) \chi(C) = g \tag{2.6-10}$$

证明:取式(2.6-2)的共轭方程,得

$$\chi(R)^* = \sum_j a_j^* \chi^j(R)^* \tag{2.6-11}$$

将式(2.6-2)与式(2.6-11)相乘后对所有群元求和,并除以群

G 的阶 g,得

$$\begin{aligned}\frac{1}{g}\sum_{R\in G}\chi(R)^*\chi(R)&=\frac{1}{g}\sum_i\sum_j\sum_{R\in G}a_i^*a_j\chi^i(R)^*\chi^j(R)\\&=\frac{1}{g}\sum_{i,j}a_i^*a_j\sum_{R\in G}\chi^i(R)^*\chi^j(R)\\&=\frac{1}{g}\sum_{i,j}a_i^*a_j\delta_{ij}g\\&=\sum_i|a_i|^2\end{aligned}\tag{2.6-12}$$

a_i 是非负的整数.

若表示 D_G 是不可约的,则 $\sum_i|a_i|^2=1$,这是因为表示 D_G 就是不可约表示 D_G^k 本身;所以,除 $a_k=1$ 外,其它的 $a_i=0$. 这时,式(2.6-12)就变成

$$\sum_{R\in G}\chi(R)^*\chi(R)=g$$

这就证明了式(2.6-9)是 D_G 为不可约表示的必要条件.

反之,若 $\sum_{R\in G}\chi(R)^*\chi(R)=g$ 成立,则要求式(2.6-12)的右边等于 1,即 $\sum_i|a_i|^2=1$,这表明表示 D_G 就是某一不可约表示 D_G^k.

§2.7 投影算符

定义 由式(2.5-3),可以得到

$$\sum_{R\in G}D^i(R)^*_{\mu'\lambda'}P_R\varphi^j_\lambda(\boldsymbol{r})=\frac{g}{l_i}\delta_{ij}\delta_{\lambda'\lambda}\varphi^j_{\mu'}(\boldsymbol{r})\tag{2.7-1}$$

(1) 投影算符 $P^i_{\mu\nu}$是由下式定义的算符:

$$P^i_{\mu\nu}=\frac{l_i}{g}\sum_{R\in G}D^i(R)^*_{\mu\nu}P_R\tag{2.7-2}$$

由定义可以了解投影算符的作用. 以 $P^i_{\mu\nu}$ 作用于第 j 个不可约表示的基函数上,由式(2.7-1)得

$$P^i_{\mu\nu}\varphi^j_\alpha(\boldsymbol{r})=\delta_{ij}\delta_{\nu\alpha}\varphi^j_\mu(\boldsymbol{r}) \tag{2.7-3}$$

当 $i\neq j$ 时,结果为零;

当 $i=j$,但 $\alpha\neq\nu$ 时,结果仍为零;

当 $i=j$,$\alpha=\nu$ 时,有

$$P^j_{\mu\nu}\varphi^j_\nu(\boldsymbol{r})=\varphi^j_\mu(\boldsymbol{r}) \tag{2.7-4}$$

这表明,投影算符 $P^j_{\mu\nu}$ 作用在第 j 个不可约表示的第 ν 列基函数上,得到同一个不可约表示的第 μ 列基函数.

定义第 j 个不可约表示各列基函数之和为第 j 个不可约表示的基 φ^j,即

$$\varphi^j=\sum_\alpha a^j_\alpha\varphi^j_\alpha(\boldsymbol{r}) \tag{2.7-5}$$

以 $P^j_{\mu\nu}$ 作用其上,得

$$P^j_{\mu\nu}\varphi^j=\sum_\alpha P^j_{\mu\nu}a^j_\alpha\varphi^j_\alpha(\boldsymbol{r})=\sum_\alpha a^j_\alpha\delta_{\nu\alpha}\varphi^j_\mu(\boldsymbol{r})=a^j_\nu\varphi^j_\mu(\boldsymbol{r}) \tag{2.7-6}$$

即 $P^j_{\mu\nu}$ 可从第 j 个不可约表示的基 φ^j 中选出这个表示的第 μ 列基函数 $\varphi^j_\mu(\boldsymbol{r})$. 如果有一任意函数 $\psi(\boldsymbol{r})$,可表为各不可约表示的基之和,即

$$\psi(\boldsymbol{r})=\sum_j b_j\varphi^j=\sum_j\sum_\alpha b_j a^j_\alpha\varphi^j_\alpha(\boldsymbol{r}) \tag{2.7-7}$$

以 $P^i_{\mu\nu}$ 作用其上,得

$$\begin{aligned}P^i_{\mu\nu}\psi(\boldsymbol{r})&=\sum_j\sum_\alpha b_j a^j_\alpha P^i_{\mu\nu}\varphi^j_\alpha(\boldsymbol{r})=\sum_j\sum_\alpha b_j a^j_\alpha\delta_{ij}\delta_{\nu\alpha}\varphi^j_\mu(\boldsymbol{r})\\&=b_i a^i_\nu\varphi^i_\mu(\boldsymbol{r})\end{aligned} \tag{2.7-8}$$

即 $P^i_{\mu\nu}$ 可从包含有第 i 个不可约表示的基的任意函数中,将这个不

可约表示的第 μ 列基函数挑选出来.就是说,我们可以利用投影算符从任意函数中求得所需要的基函数,这在具体应用中是非常重要的.

(2) 定义准投影算符为

$$P_{\mu}^{i}=\frac{l_i}{g}\sum_{R\in G}D^{i}(R)_{\mu\mu}^{*}P_R \tag{2.7-9}$$

以准投影算符 P_{μ}^{i} 作用于 $\varphi_{\alpha}^{j}(\boldsymbol{r})$上,由式(2.7-3)得

$$P_{\mu}^{i}\varphi_{\alpha}^{j}(\boldsymbol{r})=\delta_{ij}\delta_{\mu\alpha}\varphi_{\mu}^{j}(\boldsymbol{r}) \tag{2.7-10}$$

(3) 定义特征标投影算符 P^i 为满足下式的算符:

$$P^{i}=\frac{l_i}{g}\sum_{R\in G}\chi^{i}(R)^{*}P_R \tag{2.7-11}$$

以 P^i 作用于 $\varphi_{\alpha}^{j}(\boldsymbol{r})$上,得

$$\begin{aligned}P^{i}\varphi_{\alpha}^{j}(\boldsymbol{r})&=\frac{l_i}{g}\sum_{R\in G}\Big[\sum_{\mu}D^{i}(R)_{\mu\mu}^{*}\Big]P_R\varphi_{\alpha}^{j}(\boldsymbol{r})\\&=\sum_{\mu}\Big[\frac{l_i}{g}\sum_{R\in G}D^{i}(R)_{\mu\mu}^{*}P_R\Big]\varphi_{\alpha}^{j}(\boldsymbol{r})\\&=\sum_{\mu}P_{\mu}^{i}\varphi_{\alpha}^{j}(\boldsymbol{r})=\sum_{\mu}\delta_{ij}\delta_{\mu\alpha}\varphi_{\mu}^{j}(\boldsymbol{r})\\&=\delta_{ij}\varphi_{\alpha}^{j}(\boldsymbol{r})\end{aligned} \tag{2.7-12}$$

即 P^i 作用于第 i 个不可约表示的第 α 列基函数上,仍然得到这个基函数.对于满足式(2.7-7)的任意函数 $\psi(\boldsymbol{r})$,以 P^i 作用其上,得

$$\begin{aligned}P^{i}\psi(\boldsymbol{r})&=\sum_{j}\sum_{\alpha}b_j a_{\alpha}^{j}P^{i}\varphi_{\alpha}^{j}(\boldsymbol{r})=\sum_{j}\sum_{\alpha}b_j a_{\alpha}^{j}\delta_{ij}\varphi_{\alpha}^{j}(\boldsymbol{r})\\&=b_i\sum_{\alpha}a_{\alpha}^{i}\varphi_{\alpha}^{i}(\boldsymbol{r})=b_i\varphi^{i}\end{aligned} \tag{2.7-13}$$

上式表明,以特征标投影算符 P^i 作用于含有不可约表示的基的任

意函数上，可将不可约表示的基 φ^i 求出，根据本章第五节的定理四，φ^i 也是第 i 个不可约表示的基函数. 若将 φ^i 选定为第 i 个不可约表示的第一列基函数，即 $\varphi_1^i(\boldsymbol{r})=\varphi^i$，以群 G 的每个群元 R 相应的算符 P_R 作用其上，得到 g 个函数 $P_R\varphi_1^i(\boldsymbol{r})(\forall R\in G)$，由式(2.5-2)知，这些函数都是表示 D_G^i 的基函数的线性组合. 从这 g 个函数中挑出 l_i 个(其中有一个就是 $\varphi^i=\varphi_1^i(\boldsymbol{r})$)线性无关的函数，再应用 Schmit 正交化过程将这 l_i 个函数变为正交化函数，这样，它们就成为不可约幺正表示 D_G^i 的基函数了. 再利用式(2.5-2)，即可求出 D_G^i 的表示矩阵.

例 1： 利用投影算符找出已知的不可约表示的基函数. 下面给出的六个二维矩阵是群 D_3 的一个不可约表示，

$$\boldsymbol{D}(E)=\begin{bmatrix}1&0\\0&1\end{bmatrix},\qquad \boldsymbol{D}(A)=\begin{bmatrix}1&0\\0&-1\end{bmatrix},$$

$$\boldsymbol{D}(B)=\begin{bmatrix}-\frac{1}{2}&\frac{\sqrt{3}}{2}\\\frac{\sqrt{3}}{2}&\frac{1}{2}\end{bmatrix},\qquad \boldsymbol{D}(C)=\begin{bmatrix}-\frac{1}{2}&-\frac{\sqrt{3}}{2}\\-\frac{\sqrt{3}}{2}&\frac{1}{2}\end{bmatrix},$$

$$\boldsymbol{D}(D)=\begin{bmatrix}-\frac{1}{2}&\frac{\sqrt{3}}{2}\\-\frac{\sqrt{3}}{2}&-\frac{1}{2}\end{bmatrix},\qquad \boldsymbol{D}(F)=\begin{bmatrix}-\frac{1}{2}&-\frac{\sqrt{3}}{2}\\\frac{\sqrt{3}}{2}&-\frac{1}{2}\end{bmatrix}.$$

一个群的每一个不可约表示可以有许多种基函数，即它们可以是 x,y,z 的函数，亦可以是以极坐标 r、θ 为变量的函数. 如果想求三角函数形式的基矢，根据本章第四节的例 2，可将 P_R 列出如下：

$$P_E\varphi(\theta)=\varphi(\theta),\qquad P_A\varphi(\theta)=\varphi(-\theta),$$
$$P_B\varphi(\theta)=\varphi(120^\circ-\theta),\qquad P_C\varphi(\theta)=\varphi(240^\circ-\theta),$$
$$P_D\varphi(\theta)=\varphi(\theta-120^\circ),\qquad P_F\varphi(\theta)=\varphi(\theta+120^\circ)$$

根据投影算符的定义式(2.7-2),得

$$P_{11}=\frac{2}{6}\left(P_E+P_A-\frac{1}{2}P_B-\frac{1}{2}P_C-\frac{1}{2}P_D-\frac{1}{2}P_F\right)$$

$$P_{12}=\frac{2}{6}\left(\frac{\sqrt{3}}{2}P_B-\frac{\sqrt{3}}{2}P_C+\frac{\sqrt{3}}{2}P_D-\frac{\sqrt{3}}{2}P_F\right)=\frac{\sqrt{3}}{6}(P_B-P_C+P_D-P_F)$$

$$P_{21}=\frac{2}{6}\left(\frac{\sqrt{3}}{2}P_B-\frac{\sqrt{3}}{2}P_C-\frac{\sqrt{3}}{2}P_D+\frac{\sqrt{3}}{2}P_F\right)=\frac{\sqrt{3}}{6}(P_B-P_C-P_D+P_F)$$

$$P_{22}=\frac{2}{6}\left(P_E-P_A+\frac{1}{2}P_B+\frac{1}{2}P_C-\frac{1}{2}P_D-\frac{1}{2}P_E\right)$$

现在取任意一个函数 $F=\sin^2\theta$,将 P_{11}作用于 F 上,得

$$P_{11}F=P_{11}\sin^2\theta=\frac{1}{2}(\sin^2\theta-\cos^2\theta)$$

经归一化后,得到表示的第二列基函数是

$$\varphi_2=\frac{1}{\sqrt{2}}(\sin^2\theta-\cos^2\theta)$$

再用 P_{12}作用到 φ_2 上,应该得出 φ_1,即

$$P_{12}\varphi_2=P_{12}\left[\frac{1}{\sqrt{2}}(\sin^2\theta-\cos^2\theta)\right]=\sqrt{2}\cos\theta\sin\theta$$

因此,表示的一组基函数是

$$\varphi_1=\sqrt{2}\cos\theta\sin\theta$$

$$\varphi_2=\frac{1}{\sqrt{2}}(\sin^2\theta-\cos^2\theta)$$

若已知 $\boldsymbol{D}^i(R)$的各元 $D^i(R)_{\mu\nu}$,则 $P^i_{\mu\nu}$就确定了,就可以利用投影算符 $P^i_{\mu\nu}$作用于表示空间中的某一函数,将第 i 个不可约的第 ν 列基 φ^i_ν 挑选出来(只要这任意函数包含了 φ^i_ν 的成分).然后再用 $P^i_{\mu\nu}$作用于 φ^i_ν 上,得到第 i 个不可约表示的除第 ν 列而外的

其它各列基函数φ_μ^i，于是第i个不可约表示的基函数就可求得.

在实际应用中，往往是知道群G各不可约表示的特征标，却不知道表示矩阵的各个矩阵元.为此，以下例介绍一个如何从特征标系来求表示矩阵的方法.

例2: 求C_{3v}群的不可约表示D^3的矩阵

(a) 以特征标投影算符作用于任意函数$\psi(\boldsymbol{r})$上，找出D^3的基函数.

C_{3v}群的特征标表如下:

	E	c_{3z}, c_{3z}^{-1}	$Ic_{2y}, Ic_{2C}, Ic_{2D}$
D^1	1	1	1
D^2	1	1	−1
D^3	2	−1	0

D^3的特征标投影算符$P^3 = \frac{2}{6}\sum_R \chi^3(R)^* P_R = \frac{1}{3}[2P_E - P_{c_{3z}} - P_{c_{3z}^{-1}}]$若取$\psi(\boldsymbol{r}) = x^2 G(r)$，$G(r)$是$r$的任意函数，所以，$\psi(\boldsymbol{r})$是归一化的，以$P^3$作用于$\psi(\boldsymbol{r})$上，其中

$$P_E\psi(\boldsymbol{r}) = x^2 G(r),$$

$$P_{c_{3z}}\psi(\boldsymbol{r}) = \left(\frac{1}{4}x^2 + \frac{\sqrt{3}}{2}xy + \frac{3}{4}y^2\right)G(r),$$

$$P_{c_{3z}^{-1}}\psi(\boldsymbol{r}) = \left(\frac{1}{4}x^2 - \frac{\sqrt{3}}{2}xy + \frac{3}{4}y^2\right)G(r),$$

于是得

$$\varphi_1^3(\boldsymbol{r}) = P^3\psi(\boldsymbol{r}) = \frac{1}{2}(x^2 - y^2)G(r)$$

现在以$P_{c_{3z}}$作用于$\varphi_1^3(\boldsymbol{r})$，得

$$P_{c_{3z}}\varphi_1^3(\boldsymbol{r})=\varphi_1^3(c_{3z}^{-1}\boldsymbol{r})=-\frac{1}{4}(x^2-y^2)G(r)+\frac{\sqrt{3}}{2}xyG(r)$$

由于 D^3 是个二维表示，所以，只有两个基函数，第一个可取为 $\varphi_1^3(\boldsymbol{r})=\frac{1}{2}(x^2-y^2)G(r)$，第二个基函数可取为 $\varphi_2^3(\boldsymbol{r})=xyG(r)$，它们是正交的，所以不必做正交化处理.

(b) 以 $R\in C_{3v}$ 的函数变换算符 P_R 作用于所得到的两个基函数上，即可求出不可约表示 D^3 的表示矩阵. 下面具体求出 $D(Ic_{2C})$ 的表示矩阵.

$$P_{Ic_{2C}}\varphi_1^3(\boldsymbol{r})=\frac{1}{2}\left[\left(-\frac{1}{2}x+\frac{\sqrt{3}}{2}y\right)^2-\left(\frac{\sqrt{3}}{2}x+\frac{1}{2}y\right)^2\right]G(r)$$

$$=-\frac{1}{2}\varphi_1^3(\boldsymbol{r})-\frac{\sqrt{3}}{2}\varphi_2^3(\boldsymbol{r})$$

$$P_{Ic_{2C}}\varphi_2^3(\boldsymbol{r})=\left(-\frac{1}{2}x+\frac{\sqrt{3}}{2}y\right)\left(\frac{\sqrt{3}}{2}x+\frac{1}{2}y\right)G(r)$$

$$=-\frac{\sqrt{3}}{2}\varphi_1^3(\boldsymbol{r})+\frac{1}{2}\varphi_2^3(\boldsymbol{r})$$

于是

$$\boldsymbol{D}^3(Ic_{2C})=\begin{bmatrix}-\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2}\\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2}\end{bmatrix}$$

C_{3v} 群其它群元的表示矩阵都可用上述方法全部求出.

§2.8 群元空间

定义 矢量空间的矢量可以是各种各样的数学对象，现在用一个群 $G=\{E,A,B,\cdots,R,\cdots\}$ 中的各个群元作为基矢，定义加法、数乘和内积，建立一个矢量空间，称为**群元空间**.

群元之间本来没有加法和数乘,现在定义群元可以乘以复数,并且可以相加,群元 $\vec{R}$ 与 $\vec{S}$ 之和写作 $\vec{R}+\vec{S}$,这同三维空间的基矢 $\boldsymbol{i},\boldsymbol{j},\boldsymbol{k}$ 一样,$\boldsymbol{i}+\boldsymbol{j}$ 无法进一步化简.于是,群元空间中的一般矢量 $\vec{V}$ 可以写作

$$\vec{V}=\sum_R \vec{R}V_R \tag{2.8-1}$$

V_R 是复数,是矢量 $\vec{V}$ 在基矢 $\vec{R}$ 上的分量,基及分量的编号就直接用群元符号标记.群元空间是一个 g 维空间,g 是群 G 的阶.

定义群元空间的所有基矢是正交归一化的,即

$$(\vec{R},\vec{S})=\delta_{RS},\forall R、S\in G \text{ 成立} \tag{2.8-2}$$

这样也就定义了任意矢量的内积,即

$$(\vec{U},\vec{V})=\left(\sum_S\vec{S}U_S,\sum_R\vec{R}V_R\right)=\sum_S\sum_R(\vec{S},\vec{R})U_S^*V_R$$
$$=\sum_R U_R^*V_R \tag{2.8-3}$$

加法、数乘和内积服从矢量空间的一般条件.

也可利用群乘,即群元之间原来的那个运算再定义一个群元空间中两个矢量的群乘运算,两个矢量的群乘得出另一个矢量.现在暂时不用这个运算.

当把群元空间的概念用到矩阵群时要特别注意.一般的群元之间原来没有加法,加法是把它们看成矢量后新定义的,因此群元之间的加法不能进一步化简,但矩阵群有一个不同的情况,即矩阵之间原已有了加法的定义,而且加法可以进一步化简,即两个矩阵之和可以得出一个新的矩阵,注意不要把这两种加法搞混淆了.

表示矢量 (1) **定义** 群元空间中一组正交的归一化的矢量 $\vec{V}^{(i\alpha\gamma)}$ 定义为

$$\vec{V}^{(i\alpha\gamma)}=\sum_{R\in G}\vec{R}V_R^{(i\alpha\gamma)}=\sum_{R\in G}\vec{R}\cdot\sqrt{\frac{l_i}{g}}D^i(R)_{\alpha\gamma} \tag{2.8-4}$$

$\vec{V}^{(i\alpha\gamma)}$称为**表示矢量**,它是群元空间中的矢量,根据定义,$\vec{V}^{(i\alpha\gamma)}$是取群的第 i 个不可约表示,把每个群元的表示矩阵中同行同列(第 α 行,第 γ 列)的矩阵元作为分量而组成的一个矢量.于是,表示矩阵元的正交性定理式(2.3-1)正好成为表示矢量的正交归一化关系,即

$$(\vec{V}^{(i\alpha\gamma)},\vec{V}^{(j\beta\delta)})=\sum_R V_R^{(i\alpha\gamma)*}V_R^{(j\beta\delta)}$$
$$=\delta_{i\alpha\gamma,j\beta\delta} \qquad (2.8-5)$$

当 i 确定后,α、γ 各可取 l_i 个值$(1,2,\cdots,l_i)$,所以表示矢量的总数为 $\sum\limits_{i=1}^{r} l_i^2$,$r$ 为不可约表示的总数.群元空间是 g 维的,其中存在着 $\sum\limits_{i=1}^{r} l_i^2$ 个互相正交的归一化矢量,根据矢量空间的普遍性质,空间中线性无关的矢量数目不能大于空间的维数,因此可得到一个重要结论:

$$\sum_{i=1}^{r} l_i^2\leqslant g \qquad (2.8-6)$$

这就给有限群(g 阶)的不等价不可约表示的数目以及不可约表示的维数以很大的限制,以后将证明,上式只有等号成立.例如正三角形对称群 D_3,有 6 个元,已知有三个不可约表示(即前表中的 D^1、D^2 及 D^3,前两个是一维的,后一个是二维的),这时

$$\sum_{i=1}^{r} l_i^2=1^2+1^2+2^2=6=g$$

可见,D_3 群只有这三个不等价不可约表示,不可能再有新的不可约表示了.

(2) **例** 写出 D_3 群的全部表示矢量.

已知 D_3 群有三个不可约表示,其表示矩阵如下:

	E	A	B	C	D	F
D^1	1	1	1	1	1	1
D^2	1	-1	-1	-1	1	1
D^3	$\begin{bmatrix}1 & 0\\0 & 1\end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix}1 & 0\\0 & -1\end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix}-\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2}\\ \frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2}\end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix}-\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2}\\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2}\end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix}-\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2}\\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2}\end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix}-\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2}\\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2}\end{bmatrix}$

按定义式(2.8-4),D_3 群的全部六个表示矢量如下:

行编号	$\vec{V}^{(111)}$	$\vec{V}^{(211)}$	$\vec{V}^{(311)}$
$\begin{bmatrix}E\\A\\B\\C\\D\\F\end{bmatrix}$	$\frac{1}{\sqrt{6}}\begin{bmatrix}1\\1\\1\\1\\1\\1\end{bmatrix}$	$\frac{1}{\sqrt{6}}\begin{bmatrix}1\\-1\\-1\\-1\\1\\1\end{bmatrix}$	$\frac{1}{\sqrt{3}}\begin{bmatrix}1\\1\\-\frac{1}{2}\\-\frac{1}{2}\\-\frac{1}{2}\\-\frac{1}{2}\end{bmatrix}$

行编号	$\vec{V}^{(312)}$	$\vec{V}^{(321)}$	$\vec{V}^{(322)}$
$\begin{bmatrix}E\\A\\B\\C\\D\\F\end{bmatrix}$	$\frac{1}{\sqrt{3}}\begin{bmatrix}0\\0\\\frac{\sqrt{3}}{2}\\-\frac{\sqrt{3}}{2}\\\frac{\sqrt{3}}{2}\\-\frac{\sqrt{3}}{2}\end{bmatrix}$	$\frac{1}{\sqrt{3}}\begin{bmatrix}0\\0\\\frac{\sqrt{3}}{2}\\-\frac{\sqrt{3}}{2}\\-\frac{\sqrt{3}}{2}\\\frac{\sqrt{3}}{2}\end{bmatrix}$	$\frac{1}{\sqrt{3}}\begin{bmatrix}1\\-1\\\frac{1}{2}\\\frac{1}{2}\\-\frac{1}{2}\\-\frac{1}{2}\end{bmatrix}$

类空间 设群 G 有 c 个类,同样可以在群元空间中建立 c 个正交归一化的**类矢量**. 类矢量 $\vec{C}$ 是属于同一类 C 的基(即群元)

的矢量和，然后加以归一化，即

$$\vec{C}=\frac{1}{\sqrt{h_C}}\sum_{R\in C}\vec{R} \tag{2.8-7}$$

这样定义的类矢量是群元空间中一组正交归一化的矢量，因为与群 G 的任两个不同的类 C_l、C_m 相应的类矢量为 $\vec{C}_l$、$\vec{C}_m$

$$\begin{aligned}(\vec{C}_l,\vec{C}_m)&=\left(\sum_{R\in C_l}\frac{1}{\sqrt{h_{C_l}}}\vec{R},\ \sum_{S\in C_m}\frac{1}{\sqrt{h_{C_m}}}\vec{S}\right)\\&=\sum_R\sum_S\frac{1}{\sqrt{h_{C_l}h_{C_m}}}(\vec{R},\vec{S})\end{aligned} \tag{2.8-8}$$

若 $l=m$，则 R,S 属同一类，于是

$$(\vec{C}_l,\vec{C}_m)=\frac{1}{h_{C_l}}\sum_R\sum_S\delta_{R,S}=1,$$

若 $l\neq m$，则 R,S 不可能有相同的时候，所以

$$(\vec{C}_l,\vec{C}_m)=0$$

综上所述有

$$(\vec{C}_l,\vec{C}_m)=\delta_{lm} \tag{2.8-9}$$

一个群的全部类矢量，在群元空间中构成一组 c 个（c 是群 G 的类的总数）正交归一化的矢量. 因而构成了一个 c 维的矢量空间，称之为**类空间**. 它是群元空间的一个子空间. 例如 D_3 群，有三个类，类矢量为

$$\vec{C}_1=\vec{E},\vec{C}_2=\frac{1}{\sqrt{3}}(\vec{A}+\vec{B}+\vec{C}),\vec{C}_3=\frac{1}{\sqrt{2}}(\vec{D}+\vec{F}),$$

$$(\vec{C}_1,\vec{C}_2)=(\vec{C}_1,\vec{C}_3)=(\vec{C}_2,\vec{C}_3)=0;$$

$$(\vec{C}_1,\vec{C}_1)=(\vec{C}_2,\vec{C}_2)=(\vec{C}_3,\vec{C}_3)=1.$$

D_3 群的类空间是三维的，而群元空间则是六维的.

现在,在类空间中对每一个不可约表示定义一个**特征标矢量**

$$\overrightarrow{\chi^i} = \sum_C \overrightarrow{C}\sqrt{\frac{h_C}{g}}\chi^i(C) \qquad (2.8-10)$$

$\overrightarrow{\chi^i}$是类空间的矢量.若群 G 有 r 个不可约表示,就可定义 r 个特征标矢量.两个不可约表示 i,j 的特征标矢量的内积可表为

$$(\overrightarrow{\chi^i},\overrightarrow{\chi^j}) = \sum_C \frac{h_C}{g}\chi^{i*}_{(C)}\chi^j_{(C)} = \delta_{ij} \qquad (2.8-11)$$

上式最后一步利用了特征标正交性定理式(2.6-3).式(2.8-11)表明,特征标矢量是互相正交的.全部 r 个不可约表示的特征标矢量构成一组线性无关的矢量组,由于类空间是 c 维的,于是又可从矢量空间的普遍关系中得出一条重要结论,即

$$r \leqslant c \qquad (2.8-12)$$

即群 G 的不可约表示总数 $r \leqslant$ 群 G 的类的总数 c.这是一个很重要的结论,后面我们将证明,实际上只有等号成立.

§2.9 正规表示

群元空间的算符 在群元空间中,可把群元本身当作算符,这样的算符对群元空间中的每个基矢(也是群元)的作用就是群乘,从而得到另一个基矢:

$$\hat{T}\overrightarrow{R} = (\overrightarrow{TR}) \qquad (2.9-1)$$

算符 $\hat{T}$ 对群元空间中任一矢量 $\overrightarrow{V}$ 的作用是:

$$\hat{T}\overrightarrow{V} = \hat{T}\sum_R \overrightarrow{R}V_R = \sum_R (\overrightarrow{TR})V_R \qquad (2.9-2)$$

可见 $\hat{T}\overrightarrow{V}$ 仍在群元空间中,群元算符的作用是封闭的.

几个群元算符的线性组合也是算符,例如算符 $\hat{A}=\sum\limits_{S}\hat{S}A_S$ 作用到矢量 $\vec{V}$ 上,得

$$\begin{aligned}\hat{A}\vec{V} &= \sum_{S}\hat{S}A_S\sum_{R}\vec{R}V_R=\sum_{S}\sum_{R}(\overrightarrow{SR})A_SV_R \\ &= \sum_{S}\sum_{R}\overrightarrow{SR^{-1}}A_SV_{R^{-1}} \quad \text{(改变求和哑标)} \\ &= \sum_{R}\sum_{S}\overrightarrow{(SR)R^{-1}}A_{SR}V_{R^{-1}} \quad \text{(把对 } S \text{ 求和改为对 } SR \text{ 求和,应用重排列定理)} \\ &= \sum_{S}\vec{S}\left(\sum_{R}A_{SR}V_{R^{-1}}\right) \qquad (2.9-3)\end{aligned}$$

式中 $\sum\limits_{R}A_{SR}V_{R^{-1}}$ 是一个数,上式说明 $\hat{A}\vec{V}$ 仍是群元空间中的一个矢量,算符 $\hat{A}$ 的作用也是封闭的.

正规表示[3][5] 现在把群元空间作为表示空间,群元本身作为此空间的变换算符.于是算符(群元)作用在这个空间的基矢(也是群元)上的矩阵,就是这个群的一个表示.这个表示称为这个群的**正规表示**,每个群都有这样的表示.因为群元空间是 g 维的,所以正规表示也是 g 维的.

设所讨论的群是 $G=\{E,A,B,\cdots\}$,用 $\vec{R},\vec{S},\vec{T},\vec{P},\vec{Q},\cdots$ 代表基矢,用 $\hat{L},\hat{M},\cdots$ 代表算符,它们都是群 G 的群元.

现在讨论算符 $\hat{L}$ 在群元空间的矩阵 $\boldsymbol{D}^{\mathrm{r}}(L)$,矩阵的行和列都用群元编号.与式(2.4-8)

$$P_R\varphi_\alpha=\sum_{\beta}\varphi_\beta D(R)_{\beta\alpha}$$

相比,对应的公式是

$$\hat{L}\vec{S}=\sum_{R}\vec{R}D^{\mathrm{r}}(L)_{RS} \qquad (2.9-4)$$

式中 r 表示正规表示,上式左方为$\overrightarrow{LS}$,因此,有

$$D^{r}(L)_{RS}=\delta_{R,LS} \tag{2.9-5}$$

式(2.9-4)才能成立.上式给出了群 G 的正规表示的矩阵元的一般表达式.上式表明,对于固定的 S 仅当 $R=LS$ 时,矩阵元为 1,其余情况均为零.因此,各群元的表示矩阵中,每行和每列只有一个矩阵元是 1,其它元都是零.

正规表示的特征标具有一个特别而又重要的性质,即除单位元外,其它各元的特征标一律为零.因为,在式(2.9-5)中,若 L 为单位元E,则有

$$D^{r}(E)_{RS}=\delta_{R,ES}=\delta_{R,S}$$

其特征标为

$$\chi^{r}(E)=\mathrm{tr}\boldsymbol{D}^{r}(E)=\sum_{R}D^{r}(E)_{RR}=g \tag{2.9-6}$$

对于其它元 $T\neq E$

$$D^{r}(T)_{RS}=\delta_{R,TS}$$

由于 $T\neq E,TR\neq R,D^{r}(T)_{RR}=\delta_{R,TR}=0$,所以,

$$\chi^{r}(T)=\mathrm{tr}\boldsymbol{D}^{r}(T)=\sum_{R}D(T)_{RR}=0 \tag{2.9-7}$$

例 对于正三角形对称群 D_3 群,使矩阵的行和列按群元 E、A、B、C、D、F 次序排号.先求群元 A 的正规表示矩阵.根据式(2.9-4),得

$$\hat{A}\overrightarrow{S}=\sum_{R}\overrightarrow{R}D^{r}(A)_{RS}$$

再根据式(2.9-5)求得矩阵元 $D^{r}(A)_{RS}$:

$$\overrightarrow{S}=\overrightarrow{E}\qquad \hat{A}\overrightarrow{E}=\overrightarrow{A}\qquad 所以\ D(A)_{AE}=1$$

$$\vec{S}=\vec{A} \qquad \hat{A}\vec{A}=\vec{E} \qquad \text{所以 } D(A)_{EA}=1$$

$$\vec{S}=\vec{B} \qquad \hat{A}\vec{B}=\vec{D} \qquad \text{所以 } D(A)_{DB}=1$$

$$\vec{S}=\vec{C} \qquad \hat{A}\vec{C}=\vec{F} \qquad \text{所以 } D(A)_{FC}=1$$

$$\vec{S}=\vec{D} \qquad \hat{A}\vec{D}=\vec{B} \qquad \text{所以 } D(A)_{BD}=1$$

$$\vec{S}=\vec{F} \qquad \hat{A}\vec{F}=\vec{C} \qquad \text{所以 } D(A)_{CF}=1$$

总结起来,得到 A 的表示矩阵 $\boldsymbol{D}^{\mathrm{r}}(A)$ 为

行号\列号	E	A	B	C	D	F
E	0	1	0	0	0	0
A	1	0	0	0	0	0
B	0	0	0	0	1	0
C	0	0	0	0	0	1
D	0	0	1	0	0	0
F	0	0	0	1	0	0

$$\boldsymbol{D}^{\mathrm{r}}(A)=\left[\begin{array}{ccc:ccc} 0&1&0&0&0&0\\ 1&0&0&0&0&0\\ 0&0&0&0&1&0\\ \hdashline 0&0&0&0&0&1\\ 0&0&1&0&0&0\\ 0&0&0&1&0&0 \end{array}\right]$$

现在列出全部表示矩阵如下:

$$\boldsymbol{D}(E)=\left[\begin{array}{ccc:ccc} 1&0&0&0&0&0\\ 0&1&0&0&0&0\\ 0&0&1&0&0&0\\ \hdashline 0&0&0&1&0&0\\ 0&0&0&0&1&0\\ 0&0&0&0&0&1 \end{array}\right] \qquad \boldsymbol{D}(A)=\left[\begin{array}{ccc:ccc} 0&1&0&0&0&0\\ 1&0&0&0&0&0\\ 0&0&0&0&1&0\\ \hdashline 0&0&0&0&0&1\\ 0&0&1&0&0&0\\ 0&0&0&1&0&0 \end{array}\right]$$

$$\boldsymbol{D}(B)=\left[\begin{array}{ccc:ccc} 0&0&1&0&0&0\\ 0&0&0&0&0&1\\ 1&0&0&0&0&0\\ \hdashline 0&0&0&0&1&0\\ 0&0&0&1&0&0\\ 0&1&0&0&0&0 \end{array}\right] \qquad \boldsymbol{D}(C)=\left[\begin{array}{ccc:ccc} 0&0&0&1&0&0\\ 0&0&0&0&1&0\\ 0&0&0&0&0&1\\ \hdashline 1&0&0&0&0&0\\ 0&1&0&0&0&0\\ 0&0&1&0&0&0 \end{array}\right]$$

$$
\boldsymbol{D}(D)=\left[\begin{array}{ccc:ccc}0&0&0&0&0&1\\0&0&1&0&0&0\\0&0&0&1&0&0\\ \hdashline 0&1&0&0&0&0\\1&0&0&0&0&0\\0&0&0&0&1&0\end{array}\right]\qquad \boldsymbol{D}(F)=\left[\begin{array}{ccc:ccc}0&0&0&0&1&0\\0&0&0&1&0&0\\0&1&0&0&0&0\\ \hdashline 0&0&1&0&0&0\\0&0&0&0&0&1\\1&0&0&0&0&0\end{array}\right]
$$

由上面的表示矩阵很容易看出,除单位元外,其余各元的特征标为零.

不可约表示的维数定理 (1) 在正规表示中,群 G 的每一个不可约表示都出现,而且每个不可约表示出现的次数等于这个表示的维数.

现在来证明这一点.根据式(2.6-2),正规表示的特征标 $\chi^r(R)$可写成

$$\chi^r(R)=\sum_i \chi^i(R)a_i \tag{2.9-8}$$

其中 a_i 由式(2.6-6)给出.由式(2.9-6)及式(2.9-7),可将正规表示的特征标写成

$$\chi^r(R)=\begin{cases}g & R=E\\ 0 & R\neq E\end{cases} \tag{2.9-9}$$

将此式代入式(2.6-6),即得

$$\begin{aligned}a_i&=\frac{1}{g}\sum_R \chi^i(R)^*\chi^r(R)=\frac{1}{g}\chi^i(E)^*\chi^r(E)\\&=\frac{1}{g}\cdot l_i\cdot g=l_i\end{aligned} \tag{2.9-10}$$

上式表明,在正规表示中每个不可约表示都出现(因为 $a_i\neq 0$),而且出现次数等于各个不可约表示的维数 l_i.

(2) 不可约表示的维数定理:一个群的全部不可约表示的维

数的平方和,等于群 G 的阶 g,即

$$\sum_{i=1}^{r} l_i^2 = g \qquad (2.9-11)$$

这就排除了早些时候的不等号.

这个重要关系的证明是很简单的.正规表示的维数等于群的阶 g,而正规表示约化为一系列不可约表示的直和之后,其维数必然等于各个不可约表示维数的和,于是,

$$\text{正规表示的维数} = g = \sum_i \text{不可约表示}\, i\, \text{的维数} \times \text{出现次数}$$
$$= \sum_i l_i \times l_i = \sum_i l_i^2$$

这就证明了定理.正规表示的用处,主要也就在这里.

§2.10 完全性关系

表示矢量的完全性关系 式(2.8-4)在群元空间中定义了 $\sum_{i=1}^{r} l_i^2$ 个表示矢量

$$\vec{V}^{(i\alpha\gamma)} = \sum_R \vec{R} \cdot \sqrt{\frac{l_i}{g}} D^i(R)_{\alpha\gamma}$$

并且知道它们都是正交归一化的.式(2.9-11)说明表示矢量的数目恰好就等于群元空间的维数 g,这样一来,这一组表示矢量同样构成了群元空间的一组基矢,群元空间中的一切矢量都可以用这一套基矢的叠加来展开,这就是表示矢量的完全性.

不可约表示矩阵元的完全性关系

$$\sum_{i=1}^{r} \sum_{\alpha=1}^{l_i} \sum_{\gamma=1}^{l_i} \frac{l_i}{g} D^i(R)^*_{\alpha\gamma} D^i(S)_{\alpha\gamma} = \delta_{RS} \qquad (2.10-1)$$

证明:

在群元空间中取任意矢量 $\vec{V}$，由式(2.8－1)有

$$\vec{V}=\sum_R \vec{R}V_R$$

它必然可以用表示矢量展开，即

$$\vec{V}=\sum_R \vec{R}V_R=\sum_{i\alpha\gamma}\vec{V}^{(i\alpha\gamma)}a_{i\alpha\gamma} \qquad (2.10-2)$$

式中 $a_{i\alpha\gamma}$是展开系数，它可以利用表示矢量的正交归一性求出. 将上式两边与 $\vec{V}^{(j\beta\delta)}$作内积，得

$$\begin{aligned}(\vec{V}^{(j\beta\delta)},\vec{V})&=\sum_{i,\alpha,\gamma}(\vec{V}^{(j\beta\delta)},\vec{V}^{(i\alpha\gamma)})a_{i\alpha\gamma}\\&=\sum_{i,\alpha,\gamma}\delta_{j\beta\delta,\,i\alpha\gamma}a_{i\alpha\gamma}\\&=a_{j\beta\delta}\end{aligned} \qquad (2.10-3)$$

从而求得 $a_{i\alpha\gamma}$为

$$\begin{aligned}a_{i\alpha\gamma}&=(\vec{V}^{(i\alpha\gamma)},\vec{V})=\left(\sum_R \vec{R}\sqrt{\frac{l_i}{g}}D^i(R)_{\alpha\gamma},\ \sum_S \vec{S}V_S\right)\\&=\sum_R\sum_S(\vec{R},\vec{S})\sqrt{\frac{l_i}{g}}D^i(R)^*_{\alpha\gamma}V_S\\&=\sum_S\sqrt{\frac{l_i}{g}}D^i(S)^*_{\alpha\gamma}V_S\end{aligned} \qquad (2.10-4)$$

上式最后一步利用了群元矢量的正交性式(2.8－2). 现在把 $a_{i\alpha\gamma}$代入式(2.10－2)，得

$$\begin{aligned}\vec{V}&=\sum_R\vec{R}V_R=\sum_{i,\alpha,\gamma}\vec{V}^{(i\alpha\gamma)}a_{i\alpha\gamma}\\&=\sum_{i,\alpha,\gamma}\sum_{R,S}\vec{R}\sqrt{\frac{l_i}{g}}D^i(R)_{\alpha\gamma}\cdot\sqrt{\frac{l_i}{g}}D^i(S)^*_{\alpha\gamma}V_S\end{aligned}$$

即

$$\sum_R\vec{R}V_R=\sum_{R,S}\vec{R}\left\{\sum_{i,\alpha,\gamma}\frac{l_i}{g}D^i(S)^*_{\alpha\gamma}D^i(R)_{\alpha\gamma}\right\}V_S \qquad (2.10-5)$$

用另一基矢 $\vec{T}$,同上式两边作内积,得

$$\sum_{R}(\vec{T},\vec{R})V_R=\sum_{R,S}(\vec{T},\vec{R})\left\{\sum_{i,\alpha,\gamma}\frac{l_i}{g}D^i(S)^*_{\alpha\gamma}D^i(R)_{\alpha\gamma}\right\}V_S$$

由上式可得,

$$V_T=\sum_{S}\left\{\sum_{i,\alpha,\gamma}\frac{l_i}{g}D^i(S)^*_{\alpha\gamma}D^i(T)_{\alpha\gamma}\right\}V_S \tag{2.10-6}$$

此式应对于任意矢量 $\vec{V}$ 及 $\vec{T}$,亦即任意的 $V_E,V_A,V_B,\cdots$ 成立,因此,式中的花括号必然是一个 δ 函数 δ_{ST},即

$$\sum_{i,\alpha,\gamma}\frac{l_i}{g}D^i(S)_{\alpha\gamma}D^i(T)_{\alpha\gamma}=\delta_{ST} \tag{2.10-7}$$

这就证明了表示矩阵元的完全性关系式.

特征标的完全性关系 在式(2.10-7)中,取 S,T 为分属两个类 C_l,C_m 的元,并对这两个类中全部元分别求和,得

$$\sum_{i=1}^{r}\sum_{\alpha=1}^{l_i}\sum_{\gamma=1}^{l_i}l_i\Big(\sum_{S\in C_l}D^i(S)^*_{\alpha\gamma}\Big)\Big(\sum_{T\in C_m}D^i(T)_{\alpha\gamma}\Big)$$
$$=g\sum_{S\in C_l}\sum_{T\in C_m}\delta_{TS} \tag{2.10-8}$$

此式右边当 $l\neq m$ 时为零,只有当 $l=m$,即当 $C_l=C_m$ 时,群元 T 及 S 才有相等的可能.相等情况共有 h_l 次(h_l 是类 $C_l=C_m$ 中的群元数),所以式(2.10-8)的右边为

$$g\sum_{S\in C_l}\sum_{T\in C_m}\delta_{TS}=gh_l\delta_{lm} \tag{2.10-9}$$

令

$$\sum_{S\in C_l}\boldsymbol{D}^i(S)=\boldsymbol{M}^{(i,l)} \tag{2.10-10}$$

于是,式(2.10-8)就变为

$$\sum_{i=1}^{r}\sum_{\alpha=1}^{l_i}\sum_{\gamma=1}^{l_i} l_i M_{\alpha\gamma}^{(i,l)*} M_{\alpha\gamma}^{(i,m)} = gh_l \delta_{lm} \quad (2.10-11)$$

由式(2.10－10)看到,矩阵 $\boldsymbol{M}^{(i,l)}$是 C_l 类中全部群元的第 i 个不可约表示矩阵之和,是 $l_i \times l_i$ 矩阵. $\boldsymbol{M}^{(i,l)}$必与群 G 的任意元R的不可约表示矩阵$\boldsymbol{D}^i(R)$对易.根据舒尔引理,$\boldsymbol{M}^{(i,l)}$是单位矩阵的常数倍,即

$$M^{(i,l)} = c^{(i,l)} \boldsymbol{I}_0 \quad (2.10-12)$$

其中 $\boldsymbol{I}_0$ 是单位矩阵.由式(2.10－10)及式(2.10－12)有

$$\boldsymbol{M}^{(i,l)} = \sum_{S \in C_l} \boldsymbol{D}^i(S) = c^{(i,l)} \boldsymbol{I}_0$$

取上式两边的矩阵迹,

左边 $\mathrm{tr}\boldsymbol{M}^{(i,l)} = \sum_{S \in C_l} \mathrm{tr}\boldsymbol{D}^i(S) = \sum_{S \in C_l} \chi^i(S) = h_l \chi^i(C_l)$

右边 $\mathrm{tr}(c^{(i,l)} \boldsymbol{I}_0) = c^{(i,l)} l_i$

于是得

$$c^{(i,l)} = \frac{h_l}{l_i}\chi^i(C_l) \quad (2.10-13)$$

将此式代回式(2.10－12),即得

$$\boldsymbol{M}^{(i,l)} = \frac{h_l}{l_i}\chi^i(C_l)\boldsymbol{I}_0 \quad (2.10-14)$$

即

$$M_{\alpha\gamma}^{(i,l)} = \frac{h_l}{l_i}\chi^i(C_l)\delta_{\alpha\gamma} \quad (2.10-15)$$

将上式代入式(2.10－11),得

$$\sum_{i=1}^{r}\sum_{\alpha=1}^{l_i}\sum_{\gamma=1}^{l_i} l_i \frac{h_l h_m}{l_i \, l_i}\chi^i(C_l)^* \chi^i(C_m)\delta_{\alpha\gamma} = gh_l \delta_{lm}$$

(2.10－16)

上式整理后变成

$$\sum_{i=1}^{r}\sum_{\alpha=1}^{l_i}\frac{1}{l_i}\chi^i(C_l)^*\chi^i(C_m)=\frac{g}{h_l}\delta_{lm} \qquad (2.10-17)$$

由于 $\sum_{\alpha=1}^{l_i}\frac{1}{l_i}\chi^i(C_l)^*\chi^i(C_m)=\chi^i(C_l)^*\chi^i(C_m)$，所以上式变成

$$\sum_{i=1}^{r}\chi^i(C_l)^*\chi^i(C_m)=\frac{g}{h_l}\delta_{lm} \qquad (2.10-18)$$

这就是特征标的完全性关系.

一个重要的结论 一个有限群的不等价不可约表示的总数 r 与群中类的数目 c 相等，即

$$r=c \qquad (2.10-19)$$

证明：

取式(2.6-4)中的 $i=j$，得

$$\sum_C h_C\chi^i(C)^*\chi^i(C)=g$$

再对 i 求和，得

$$\sum_{i=1}^{r}\sum_C h_C\chi^i(C)^*\chi^i(C)=\sum_i g=rg \qquad (2.10-20)$$

在特征标的完全性关系式(2.10-18)中，取 $C_l=C_m=C$，得

$$h_C\sum_{i=1}^{r}\chi^i(C)^*\chi^i(C)=g$$

再对所有的类求和，得

$$\sum_C\sum_{i=1}^{r}h_C\chi^i(C)^*\chi^i(C)=\sum_C g=cg \qquad (2.10-21)$$

比较式(2.10-20)及式(2.10-21)，即得

$$r=c$$

排除了式(2.8-12)中的不等号.

§ 2.11　特征标表的构造

既然较为简单的特征标在很多情况下能够解决问题而不必知道具体的表示矩阵，那么不通过表示矩阵，直接求出一个群的全部不可约表示的特征标系就显得十分需要. 在这里只介绍两种比较常用的方法. 但不管应用哪种方法，当拿到一个具体的群时，首先要知道它分为几类，每一类有几个元(有时不必作出群表也可以知道这一点). 即首先要知道这个群有几个不等价的不可约表示，再利用式(2.9－11)

$$\sum_{i=1}^{r} l_i^2 = g$$

求出它的整数解 l_i，往往就可唯一地定出每一个不可约表示的维数.

正交法　这个方法是利用特征标的正交性定理式(2.6－3)(或式(2.6－4))及完全性关系式(2.10－18)来求群的特征标表. 这个方法用于阶较小的群是比较方便的，若用于阶较大的群，求特征标表的过程比较烦琐，往往先要找出这个大群对其正规子群的商群的特征标表，再利用大群与商群的同态关系，在大群的特征标表上填上一些特征标，余下不能确定的部分，就由式(2.6－3)及式(2.10－18)来计算. 下面以 T_d 群的特征标表确定过程为例阐明这种方法.

T_d 群共有 24 个群元，分成五类. 其中 R_1 为单位元，自成一类；R_2、R_3、R_4 为一类，记作 $3c_2$ 类；R_5—R_{12}成一类，记作 $8c_3$ 类；R_{13}—R_{18}成一类，记作 $6s_4$(或 $6Ic_4$)类；R_{19}—R_{24}成一类，记作 $6\sigma_d$ 类. 各类的群元数从类的记号中即可知：$h_1=1$；$h_2=3$；$h_3=8$；$h_4=6$；$h_5=6$. 因此，T_d 群有五个不可约表示，它们的维数由下式确定：

$$l_1^2+l_2^2+l_3^2+l_4^2+l_5^2=24$$

上式只有唯一的一组解，即 $l_1=l_2=1, l_3=2, l_4=l_5=3$. 这样，就可以写出 T_d 群特征标表的一行及一列的值：

T_d	$E(C_1)$	$3c_2(C_2)$	$8c_3(C_3)$	$6Ic_4(C_4)$	$6\sigma_d(C_5)$
D^1	1	1	1	1	1
D^2	1				
D^3	2				
D^4	3				
D^5	3				

第一行是恒等表示(每个群都有). 在这个表示中，各元的表示矩阵都是 $\boldsymbol{I}_0$，因而，各类的特征标也都是 1. 第一列是各表示中单位元的特征标，等于表示的维数.

由于 T_d 群的群元数较多，直接利用式(2.6－3)及式(2.10－18)来定出各类的特征标时，由于未知数过多，要解的方程数目也多，不太方便. 所以，一般都先找出这个群的正规子群，从而找出商群. 对于 T_d 群，其正规子群是 D_2 群，这个群包含了两个类：C_1 和 C_2，其元是 E 及 $3c_2$. 所以，商群 T_d/D_2 是个六阶的群，若以 S 表示 T_d 群的正规子群 D_2. 那么，将 T_d 群(记作 G)按 S 的陪集展开，得

$$G=SR'_1+SR'_2+SR'_3+SR'_4+SR'_5+SR'_6$$

其中 R'_1—R'_6是陪集代表元，利用 T_d 群的群表，可以找到：

$R'_1=R_1$，　　$R'_2=R_5$(或 R_6、R_7、R_8)，

$R'_3=R_9$(或 R_{10}、R_{11}、R_{12})，　　$R'_4=R_{13}$(或 R_{14}、R_{19}、R_{20})，

$R'_5=R_{15}$(或 R_{16}、R_{21}、R_{22})，　　$R'_6=R_{17}$(或 R_{18}、R_{23}、R_{24})

写出这个商群的群表：

表 2.1

	S	SR'_2	SR'_3	SR'_4	SR'_5	SR'_6
S	S	SR'_2	SR'_3	SR'_4	SR'_5	SR'_6
SR'_2	SR'_2	SR'_3	S	SR'_6	SR'_4	SR'_5
SR'_3	SR'_3	S	SR'_2	SR'_5	SR'_6	SR'_4
SR'_4	SR'_4	SR'_5	SR'_6	S	SR'_2	SR'_3
SR'_5	SR'_5	SR'_6	SR'_4	SR'_3	S	SR'_2
SR'_6	SR'_6	SR'_4	SR'_5	SR'_2	SR'_3	S

若令 $S=E, SR'_4=A, SR'_5=B, SR'_6=C, SR'_2=D, SR'_3=F$. 将上表中的第 2、3 行及第 2、3 列分别与第 5、6 行及第 5、6 列对调,那么,这个群表就与 D_3 群的群表完全相同. 即商群 T_d/D_2 与 D_3 群同构,所以,T_d 群与 D_3 群同态. D_3 群共有三类:$\{E\}$、$\{D、F\}$ 及 $\{A、B、C\}$,所以,T_d 群与 D_3 群各类的对应关系是:

T_d 群	D_3 群
$\{R_1, R_2, R_3, R_4\}$	$\{E\}$
$\left\{\begin{matrix} R_5, R_6, R_7, R_8 \\ R_9, R_{10}, R_{11}, R_{12} \end{matrix}\right\}$	$\{D、F\}$
$\left\{\begin{matrix} R_{13}, R_{14}, R_{19}, R_{20} \\ R_{15}, R_{16}, R_{21}, R_{22} \\ R_{17}, R_{18}, R_{23}, R_{24} \end{matrix}\right\}$	$\{A, B, C\}$

D_3 群的特征标表是已知的(即使未知,也容易求得). 由于 T_d 群与 D_3 群同态,所以,T_d 群的不可约表示中必有与 D_3 群相同的特征标的不可约表示. 下面给出 D_3 群的特征标表:

表 2.2

D_3 群	$\{E\}$	$\{D、F\}$	$\{A、B、C\}$
D^1	1	1	1
D^2	1	1	−1
D^3	2	−1	0

由于在 T_d 群的特征标表中,已有了恒等表示 D^1,所以,只要将 D^2 及 D^3 的两行特征标填上即可,这时,T_d 群的特征标表就成为

表 2.3

T_d 群	E	$3c_2$	$8c_3$	$6Ic_4$	$6\sigma_d$
D^1	1	1	1	1	1
D^2	1	1	1	-1	-1
D^3	2	2	-1	0	0
D^4	3	a	b	c	d
D^5	3	e	f	g	h

为了确定余下的 8 个特征标的值，利用特征标的正交性关系和完全性关系：

$$\sum_C h_C \chi^i(C)^* \chi^j(C) = g\delta_{ij} \qquad (2.6-4)$$

$$\sum_{i=1}^{r} \chi^i(C_l)^* \chi^j(C_m) = \frac{g}{h_l}\delta_{lm} \qquad (2.10-18)$$

式(2.6－4)是特征标表内不同的两行(即 $i \neq j$)的正交关系和同一行($i = j$)的归一化关系．式(2.10－18)则是表内不同的两列($l \neq m$)的正交性关系和同一列($l = m$)的归一化关系．利用上述两个关系列出若干个方程，即可求得所有的未知数，从而得到 T_d 群的特征标表如下：

表 2.4

T_d 群	E	$3c_2$	$8c_3$	$6Ic_4$	$6\sigma_d$
D^1	1	1	1	1	1
D^2	1	1	1	-1	-1
D^3	2	2	-1	0	0
D^4	3	-1	0	1	-1
D^5	3	-1	0	-1	1

类和法　(1) **定义**　(a) 矢量的群乘　在这里需要用到群元空间中两个矢量的群乘．定义**两个矢量的群乘**就是按照群的运算来得出第三个矢量．例如在 D_3 群中，矢量 $\vec{A} + 3\vec{B}$ 与矢量 $2\vec{D} +$

$\vec{F}$ 的群乘是

$$(\vec{A}+3\vec{B})(2\vec{D}+\vec{F}) = 2\overrightarrow{AD}+\overrightarrow{AF}+6\overrightarrow{BD}+3\overrightarrow{BF}$$
$$= 2\vec{B}+\vec{C}+6\vec{C}+3\vec{A}$$
$$= 3\vec{A}+2\vec{B}+7\vec{C}$$

在群元空间中有了矢量群乘的概念,就带来了两个矢量是否可对易的问题.若群元空间中两个矢量的群乘结果与次序无关,两矢量就是可对易的,否则是不可对易的.

(b) 类和矢量　定义在群元空间中属于同一个类 C_i 的全部群元(基矢)的和称为**类和矢量**,简称类和.它是群元空间中的一个矢量.类和矢量与由式(2.8-7)定义的类矢量的区别在于类矢量乘了一个归一化常数,是归一化的矢量.若用 $\vec{\tilde{C}}_i$ 表示类和矢量,则

$$\vec{\tilde{C}}_i = \sum_{R\in C_i} \vec{R} \tag{2.11-1}$$

(2) **类和定理**　(a) 两个类和矢量的群乘积,是由若干个完整的类和矢量构成的.即

$$\vec{\tilde{C}}_i\vec{\tilde{C}}_j = \sum_k c_{ijk}\vec{\tilde{C}}_k \tag{2.11-2}$$

式中 c_{ijk}是正整数或零.

(b) 若 C_i, C_j, C_k 三个类在同一个不可约表示中的特征标为 χ_i, χ_j, χ_k,则

$$h_i\frac{\chi_i}{\chi_E}\cdot h_j\frac{\chi_j}{\chi_E} = \sum_k c_{ijk}h_k\frac{\chi_k}{\chi_E} \tag{2.11-3}$$

证明:　先证明(a).已经知道(见本章习题),类和矢量同群中一切元对易:

$$X^{-1}\vec{\tilde{C}}_iX = \vec{\tilde{C}}_i, \qquad \forall X\in G, \tag{2.11-4}$$

现在来证明它的逆，即与群元中一切元对易的矢量 $\vec{\bar{A}}$，必由若干个完整的类和所构成，即已知

$$X^{-1}\vec{\bar{A}}X=\vec{\bar{A}},\quad \forall X\in G$$

$\vec{\bar{A}}$必然是一些矢量的线性叠加，其中可能包括有完整的类和，由于完整的类和同 X 对易，故可以将它们从 $\vec{\bar{A}}$中除去，只对余下的部分证明即可. 令余下的矢量为 $\vec{\bar{R}}$

$$X^{-1}\vec{\bar{R}}X=\vec{\bar{R}},\quad \forall X\in G$$

讨论 $\vec{\bar{R}}$中的一个元 R_i，由于 X 是群中任意元，如 R_i 在$\vec{\bar{R}}$中出现，左边 $\vec{\bar{R}}$中既然有 R_i，则右边 $\vec{\bar{R}}$中必然包括 R_i 的一切同类元，因而证明了余下的部分仍是一个完整的类和. 所以 $\vec{\bar{A}}$必包括若干个完整的类和. 又由于

$$\vec{\bar{C}}_i=X^{-1}\vec{\bar{C}}_iX \qquad \vec{\bar{C}}_j=X^{-1}\vec{\bar{C}}_jX$$

所以，

$$\vec{\bar{C}}_i\vec{\bar{C}}_j=X^{-1}\vec{\bar{C}}_iXX^{-1}\vec{\bar{C}}_jX=X^{-1}\vec{\bar{C}}_i\vec{\bar{C}}_jX \qquad (2.11-5)$$

即 $\vec{\bar{C}}_i\vec{\bar{C}}_j$ 必然包含有若干个完整的类和，所以，

$$\vec{\bar{C}}_i\vec{\bar{C}}_j=\sum_k c_{ijk}\vec{\bar{C}}_k$$

证毕.

现在证明(b). 令 $\boldsymbol{D}_i$ 为 C_i 各元的表示矩阵之和，即

$$\boldsymbol{D}_i = \sum_{R \in C_i} \boldsymbol{D}(R) \tag{2.11-6}$$

则

$$\boldsymbol{D}^{-1}(X)\boldsymbol{D}_i\boldsymbol{D}(X) = \boldsymbol{D}_i \tag{2.11-7}$$

即

$$\boldsymbol{D}_i\boldsymbol{D}(X) = \boldsymbol{D}(X)\boldsymbol{D}_i, \quad \forall X \in G$$

根据舒尔引理，$\boldsymbol{D}_i$ 必为单位矩阵的常数倍，即

$$\boldsymbol{D}_i = \eta_i \boldsymbol{I}_0 \tag{2.11-8}$$

其中 $\boldsymbol{I}_0$ 是单位矩阵.

$$\mathrm{tr}\boldsymbol{D}_i = l_i\eta_i = \chi_E\,\eta_i \tag{2.11-9}$$

另一方面，由式(2.11－6)，得

$$\begin{aligned} \mathrm{tr}\boldsymbol{D}_i &= \sum_{R \in C_i} \mathrm{tr}\boldsymbol{D}(R) = \sum_{R \in C_i} \chi(R) = h_{C_i}\chi(C_i) \\ &= h_i\,\chi_i \end{aligned} \tag{2.11-10}$$

将式(2.11－9)与式(2.11－10)相比，即得

$$\chi_E\eta_i = h_i\,\chi_i,$$

于是，

$$\eta_i = h_i\frac{\chi_i}{\chi_E} \tag{2.11-11}$$

在式(2.11－2)中，以矩阵 $\boldsymbol{D}_i$ 代替 $\vec{\tilde{C}}_i$，得

$$\boldsymbol{D}_i\boldsymbol{D}_j = \sum_k c_{ijk}\boldsymbol{D}_k \tag{2.11-12}$$

由于式(2.11－8)，上式可表为

$$\eta_i\eta_j = \sum_k c_{ijk}\eta_k \tag{2.11-13}$$

将式(2.11－11)代入上式,即得式(2.11－3).

$$h_i\frac{\chi_i}{\chi_E}\cdot h_j\frac{\chi_j}{\chi_E} = \sum_k c_{ijk}\frac{\chi_k}{\chi_E}$$

这就证明了定理的全部内容.

(3) **类和法求特征标表** 本方法是利用式(2.11－3)来求群的特征标表.下面以 D_3 群为例进行计算.首先计算类和矢量的乘积.D_3 群的三个类和矢量是 $\vec{\bar{C}}_1 = \vec{E}$,$\vec{\bar{C}}_2 = \vec{A} + \vec{B} + \vec{C}$,$\vec{\bar{C}}_3 = \vec{D} + \vec{F}$,它们的乘积是

$$\begin{aligned}
\vec{\bar{C}}_2\vec{\bar{C}}_2 &= (\vec{A} + \vec{B} + \vec{C})(\vec{A} + \vec{B} + \vec{C}) \\
&= \overrightarrow{AA} + \overrightarrow{AB} + \overrightarrow{AC} + \overrightarrow{BA} + \overrightarrow{BB} + \overrightarrow{BC} + \overrightarrow{CA} \\
&\quad + \overrightarrow{CB} + \overrightarrow{CC} \\
&= \vec{E} + \vec{D} + \vec{F} + \vec{F} + \vec{E} + \vec{D} + \vec{D} + \vec{F} + \vec{E} \\
&= 3\vec{\bar{C}}_1 + 3\vec{\bar{C}}_3
\end{aligned}$$

因此,

$$c_{221} = 3, \qquad c_{223} = 3$$

同样,

$$\begin{aligned}
&\vec{\bar{C}}_2\vec{\bar{C}}_3 = 2\vec{\bar{C}}_2 && \text{有 } c_{232} = 2 \\
&\vec{\bar{C}}_3\vec{\bar{C}}_2 = 2\vec{\bar{C}}_2 && \text{有 } c_{322} = 2 \\
&\vec{\bar{C}}_3\vec{\bar{C}}_3 = 2\vec{\bar{C}}_1 + \vec{\bar{C}}_3 && \text{有 } c_{331} = 2, c_{333} = 1
\end{aligned}$$

现在求 D_3 群的一维表示,这时 $\chi_E = 1$.由 $\vec{\bar{C}}_3\vec{\bar{C}}_3 = 2\vec{\bar{C}}_1 + \vec{\bar{C}}_3$ 及式(2.11－3),得

$$2\chi_3 \cdot 2\chi_3 = 2\cdot 1\cdot \chi_1 + 2\chi_3 = 2 + 2\chi_3$$

即

$$2\chi_3^2-\chi_3-1=0$$

由此解得

$$\chi_3=1$$

及

$$\chi_3=-\frac{1}{2}\quad（舍去此值）$$

再利用 $\vec{\tilde{C}}_2\vec{\tilde{C}}_2=3\vec{\tilde{C}}_1+3\vec{\tilde{C}}_3$ 及 $\chi_3=1$,得

$$3\chi_2\cdot 3\chi_2=3+3\cdot 2\cdot\chi_3=3+6=9$$

即

$$\chi_2^2=1$$

得

$$\chi_2=\pm 1$$

于是两个一维表示的特征标为

表 2.5

	C_1	$3C_2$	$2C_3$
D^1	1	1	1
D^2	1	−1	1

现在求二维表示的特征标,这时 $\chi_E=\chi_1=2$,由

$$\vec{\tilde{C}}_3\vec{\tilde{C}}_3=2\vec{\tilde{C}}_1+\vec{\tilde{C}}_3$$

得

$$2\frac{\chi_3}{\chi_1}\cdot 2\frac{\chi_3}{\chi_1}=2+2\frac{\chi_3}{\chi_1}$$

整理后得

$$\chi_3^2-\chi_3-2=0$$

由此得

$$\chi_3=2$$

及

$$\chi_3=-1$$

再由

$$\vec{\tilde{C}}_2\vec{\tilde{C}}_2=3\vec{\tilde{C}}_1+3\vec{\tilde{C}}_3$$

得

$$3\frac{\chi_2}{2}\cdot 3\frac{\chi_2}{2}=3+3\cdot 2\frac{\chi_3}{2}$$

即

$$\frac{3}{4}\chi_2^2-\chi_3-1=0$$

以 $\chi_3=2$ 代入上式得　　　$\chi_2=\pm 2$，

以 $\chi_3=-1$ 代入上式得　　　$\chi_2=0$

这样，得到三个二维表示的特征标如下：

表 2.6

	C_1	$3C_2$	$2C_3$
E^1	2	2	2
E^2	2	-2	2
E^3	2	0	-1

前两个二维表示的特征标,是两个一维表示的两倍.其中 E_1 可约化为两个 D^1 的直和,E_2 可约化为两个 D^2 的直和.即 E_1 及 E_2 与 D^1 及 D^2 重复,故可以去掉,只有 E_3 这个二维表示是一个独立的不可约表示.

注意,这种由两个相同的不可约表示的直和构成的表示,在舒尔引理中是被看作不可约表示的.在证明式(2.11-3)时,用了舒尔引理(即 $\boldsymbol{D}_i$ 必为单位矩阵的常数倍),因此,用类和法不可能求出真正的可约表示(即能分解成为不同的不可约表示的哪种可约表示).

另外一点需要提出的是在两个例子中虽然从头到尾只使用了一种方法,但在求特征标表的实际过程中当然不应拘泥于一种方法,两种方法可以并用.

§2.12 表示的直积

这里所讲述的是如何从群 G 的两个表示(可以是可约表示,也可以是不可约表示)产生出群 G 的一个新的表示的方法.在群论的实际应用中(如确定选择定则时)是非常有用的.

矩阵的直积 (1) **定义** 如果有两个矩阵 $\boldsymbol{\alpha},\boldsymbol{\beta}$,其中 $\boldsymbol{\alpha}$ 是 $m\times n$ 的矩阵,$\boldsymbol{\beta}$ 是 $p\times q$ 的矩阵,另有一矩阵 $\boldsymbol{\gamma}$ 是 $mp\times nq$ 的矩阵,它们的矩阵元之间的关系是

$$\gamma_{ij,kl}=\alpha_{ik}\beta_{jl} \tag{2.12-1}$$

就说两个矩阵 $\boldsymbol{\alpha}$ 及 $\boldsymbol{\beta}$ 的直积是矩阵 $\boldsymbol{\gamma}$,记作

$$\boldsymbol{\gamma}=\boldsymbol{\alpha}\otimes\boldsymbol{\beta} \tag{2.12-2}$$

例如

$$\boldsymbol{\alpha}=\begin{bmatrix}\alpha_{11} & \alpha_{12}\\ \alpha_{21} & \alpha_{22}\end{bmatrix} \qquad \boldsymbol{\beta}=\begin{bmatrix}\beta_{11} & \beta_{12}\\ \beta_{21} & \beta_{22}\end{bmatrix}$$

那么，由式(2.12－1)得

$$\boldsymbol{\gamma}=\begin{bmatrix}\alpha_{11}\beta_{11} & \alpha_{11}\beta_{12} & \alpha_{12}\beta_{11} & \alpha_{12}\beta_{12}\\ \alpha_{11}\beta_{21} & \alpha_{11}\beta_{22} & \alpha_{12}\beta_{21} & \alpha_{12}\beta_{22}\\ \alpha_{21}\beta_{11} & \alpha_{21}\beta_{12} & \alpha_{22}\beta_{11} & \alpha_{22}\beta_{12}\\ \alpha_{21}\beta_{21} & \alpha_{21}\beta_{22} & \alpha_{22}\beta_{21} & \alpha_{22}\beta_{22}\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}\alpha_{11}\boldsymbol{\beta} & \alpha_{12}\boldsymbol{\beta}\\ \alpha_{21}\boldsymbol{\beta} & \alpha_{22}\boldsymbol{\beta}\end{bmatrix}\tag{2.12-3}$$

(2) **定理** 若 $\boldsymbol{\gamma}=\boldsymbol{\alpha}\otimes\boldsymbol{\beta},\bar{\boldsymbol{\gamma}}=\bar{\boldsymbol{\alpha}}\otimes\bar{\boldsymbol{\beta}}$，则有

$$(\boldsymbol{\alpha}\otimes\boldsymbol{\beta})(\bar{\boldsymbol{\alpha}}\otimes\bar{\boldsymbol{\beta}})=(\boldsymbol{\alpha}\bar{\boldsymbol{\alpha}})\otimes(\boldsymbol{\beta}\bar{\boldsymbol{\beta}})\tag{2.12-4}$$

证明： 取上式左边矩阵的一个矩阵元

$$\begin{aligned}[(\boldsymbol{\alpha}\otimes\boldsymbol{\beta})(\bar{\boldsymbol{\alpha}}\otimes\bar{\boldsymbol{\beta}})]_{il,kn}&=\sum_{j,m}(\boldsymbol{\alpha}\otimes\boldsymbol{\beta})_{il,jm}(\bar{\boldsymbol{\alpha}}\otimes\bar{\boldsymbol{\beta}})_{jm,kn}\\&=\sum_{j,m}\alpha_{ij}\beta_{lm}\bar{\alpha}_{jk}\bar{\beta}_{mn}=\Big(\sum_{j}\alpha_{ij}\bar{\alpha}_{jk}\Big)\Big(\sum_{m}\beta_{lm}\bar{\beta}_{mn}\Big)\\&=(\boldsymbol{\alpha}\bar{\boldsymbol{\alpha}})_{ik}(\boldsymbol{\beta}\bar{\boldsymbol{\beta}})_{ln}=[(\boldsymbol{\alpha}\bar{\boldsymbol{\alpha}})\otimes(\boldsymbol{\beta}\bar{\boldsymbol{\beta}})]_{il,kn}\end{aligned}$$

所以，

$$(\boldsymbol{\alpha}\otimes\boldsymbol{\beta})(\bar{\boldsymbol{\alpha}}\otimes\bar{\boldsymbol{\beta}})=(\boldsymbol{\alpha}\bar{\boldsymbol{\alpha}})\otimes(\boldsymbol{\beta}\bar{\boldsymbol{\beta}})$$

直积表示 (1) **定义** 群 G 的两个(可约的或不可约的)表示是 $\boldsymbol{D}_G^a$ 及 $\boldsymbol{D}_G^b$. 取这两个表示的直积，即

$$\boldsymbol{D}(A)=\boldsymbol{D}^a(A)\otimes\boldsymbol{D}^b(A),\qquad \forall A\in G \text{ 成立}\tag{2.12-5}$$

得到一个新的矩阵的集合 $\boldsymbol{D}_G$，其中

$$D_G=D_G^a\otimes D_G^b$$

则 $\boldsymbol{D}_G$ 也是群 G 的一个表示，称为**直积表示**.

证明： 已知群 G 的元有 $AB=C$. 而

$$\begin{aligned}\boldsymbol{D}(A)\boldsymbol{D}(B)&=[\boldsymbol{D}^a(A)\otimes\boldsymbol{D}^b(A)][\boldsymbol{D}^a(B)\otimes\boldsymbol{D}^b(B)]\\&=[\boldsymbol{D}^a(A)\boldsymbol{D}^a(B)]\otimes[\boldsymbol{D}^b(A)\boldsymbol{D}^b(B)]\end{aligned}$$

$$= \boldsymbol{D}^a(C) \otimes \boldsymbol{D}^b(C)$$
$$= \boldsymbol{D}(C)$$

可见,直积矩阵与群 G 同构,因而是群 G 的一个表示.一般说,两个表示的直积是个可约表示(若由两个可约表示的直积产生的表示,则一定是可约的).

(2) 直积表示 D_G 的特征标等于两个表示的特征标的乘积.就是说,若

$$D_G = D_G^a \otimes D_G^b$$

则

$$\chi_G = \chi_G^a \cdot \chi_G^b \tag{2.12-6}$$

因为

$$\chi(A) = \sum_{ij} D(A)_{ij,ij} = \sum_{ij} D^a(A)_{ii} D^b(A)_{jj}$$
$$= \sum_i D^a(A)_{ii} \sum_j D^b(A)_{jj}$$
$$= \chi^a(A)\chi^b(A), \qquad \forall A \in G \text{ 成立}$$

(3) 直积表示的约化 一般说来,群 G 的直积表示是可约表示(有时也可是不可约表示),因此,可以约化为群 G 的不可约表示的直和.先考虑由群 G 的不可约表示的直积所形成的直积表示的约化,

$$D_G = D_G^i \otimes D_G^j = \sum_k a_k^{ij} D_G^k$$

$$\chi(A) = \chi^i(A)\chi^j(A)$$
$$= \sum_k a_k^{ij} \chi^k(A), \qquad \forall A \in G \tag{2.12-7}$$

式中 a_k^{ij} 是非负的整数,根据式(2.6-6),得

$$a_k^{ij} = \frac{1}{g} \sum_{A \in G} \chi^k(A)^* \chi^i(A) \chi^j(A) \tag{2.12-8}$$

群 G 的任意两个表示

$$D_G^a = \sum_i a_i D_G^i \text{ 及 } D_G^b = \sum_j b_j D_G^j$$

的直积亦可约化为不可约表示的直和,即

$$\begin{aligned} D_G &= D_G^a \otimes D_G^b = \sum_i \sum_j a_i b_j D_G^i \otimes D_G^j \\ &= \sum_k \Big[\sum_i \sum_j a_i b_j a_k^{ij} \Big] D_G^k \end{aligned} \tag{2.12-9}$$

(4) 直积表示的基函数　令函数集 $\{\varphi_1^i, \varphi_2^i, \cdots, \varphi_{l_i}^i\}$ 是不可约表示 D_G^i 的基函数,函数集 $\{\phi_1^j, \phi_2^j, \cdots, \phi_{l_j}^j\}$ 是不可约表示 D_G^j 的基函数. 于是,直积表示 $D_G = D_G^i \otimes D_G^j$ 有 $l_i l_j$ 个基函数 ψ_{mn},它们是这样构成的:

$$\psi_{mn} = \varphi_m^i \phi_n^j \quad \text{其中 } 1 \leqslant m \leqslant l_i, 1 \leqslant n \leqslant l_j \tag{2.12-10}$$

证明:　用函数变换算符 P_R 作用于函数 ψ_{mn},若能满足式(2.4-8),则 ψ_{mn} 是表示 $D_G = D_G^i \otimes D_G^j$ 的基函数,即

$$\begin{aligned} P_R \psi_{mn} &= P_R(\varphi_m^i \phi_n^j) = \Big(\sum_k \varphi_k^i D^i(R)_{km} \Big) \Big(\sum_l \phi_l^j D^j(R)_{ln} \Big) \\ &= \sum_{k,l} \varphi_k^i \phi_l^j [D^i(R)_{km} D^j(R)_{ln}] \\ &= \sum_{k,l} \varphi_k^i \phi_l^j D(R)_{kl,mn} \\ &= \sum_{k,l} \psi_{kl} D(R)_{kl,mn} \end{aligned} \tag{2.12-11}$$

其中 $\psi_{kl} = \varphi_k^i \phi_l^j$, $\boldsymbol{D}(R) = \boldsymbol{D}^i(R) \otimes \boldsymbol{D}^j(R)$. 式(2.12-11)与式(2.4-8)相同,所以,ψ_{kl} 是直积表示的基函数.

§ 2.13　直积群的表示

(1) 两个可对易群的表示的直积,是直积群的表示. 即

$$G = G^a \otimes G^b$$

若 D^a 是 G^a 的表示，D^b 是 G^b 的表示，则群 G 的表示 $D = D^a \otimes D^b$.

证明：群 G^a 的元是 $\{A_m\}$，群 G^b 的元是 $\{B_k\}$，那么，群 G 的元是 $\{A_m B_k\}$.

已知：D^a 与 G^a 同构，即若 $A_l A_p = A_m$，则

$$\boldsymbol{D}^a(A_l)\boldsymbol{D}^a(A_p) = \boldsymbol{D}^a(A_m) \tag{2.13-1}$$

$\boldsymbol{D}^b$ 与 G^b 同构，即若 $B_i B_j = B_k$，则

$$\boldsymbol{D}^b(B_i)\boldsymbol{D}^b(B_j) = \boldsymbol{D}^b(B_k) \tag{2.13-2}$$

对于群 G，存在

$$(A_l B_i)(A_p B_j) = A_m B_k \tag{2.13-3}$$

若能证明.

$$\boldsymbol{D}(A_l B_i)\boldsymbol{D}(A_p B_j) = \boldsymbol{D}(A_m B_k) \tag{2.13-4}$$

则 D 就是群 G 的表示.

按题设 $D = D^a \otimes D^b$，所以，

$$\begin{aligned}\boldsymbol{D}(A_l, B_i)\boldsymbol{D}(A_p B_j) &= [\boldsymbol{D}^a(A_l) \otimes \boldsymbol{D}^b(B_i)][\boldsymbol{D}^a(A_p) \otimes \boldsymbol{D}^b(B_j)] \\ &= [\boldsymbol{D}^a(A_l)\boldsymbol{D}^a(A_p)] \otimes [\boldsymbol{D}^b(B_i)\boldsymbol{D}^b(B_j)]\end{aligned}$$

上式最后一步利用了式(2.12-4)，将式(2.13-1)及式(2.13-2)代入上式，即得

$$\boldsymbol{D}(A_l B_i)\boldsymbol{D}(A_p B_j) = \boldsymbol{D}^a(A_m) \otimes \boldsymbol{D}^b(B_k) = \boldsymbol{D}(A_m B_k)$$

这就是式(2.13-4)，所以 $D = D^a \otimes D^b$ 是直积群 G 的表示.

(2) 直积群的表示的特征标，是可对易群的表示的特征标的乘积. 即 $G = G^a \otimes G^b$，$D = D^a \otimes D^b$ 时，有

$$\chi_G = \chi^a_{G^a}\chi^b_{G^b} \tag{2.13-5}$$

证明:已知 $A_l \in G^a, B_m \in G^b, A_lB_m \in G$,

及

$$\boldsymbol{D}(A_lB_m) = \boldsymbol{D}^a(A_l) \otimes \boldsymbol{D}^b(B_m)$$

因此,

$$\begin{aligned}
\chi(A_lB_m) &= \sum_{i,j}\boldsymbol{D}(A_lB_m)_{ij,ij} \\
&= \sum_{i,j} D^a(A_l)_{ii} D^b(B_m)_{jj} \\
&= \sum_i D^a(A_l)_{ii} \sum_j D^b(B_m)_{jj} \\
&= \chi^a(A_l)\chi^b(B_m)
\end{aligned}$$

$\forall A_l \in G^a$ 及 $\forall B_m \in G^b$ 成立.

例 群 $C_{2h} = C_2 \otimes C_i$

其中

$$C_2 = \{E, c_2\}, \quad C_i = \{E, I\}$$
$$C_{2h} = \{E, c_2, I, \sigma_h\}$$

C_2 群的特征标表

	E	c_2
D^{a_1}	1	1
D^{a_2}	1	-1

C_i 群的特征标表

	E	I
D^{b_1}	1	1
D^{b_2}	1	-1

于是 C_{2h} 有四个不可约表示,相应的特征标是

$$D^1 = D^{a_1} \otimes D^{b_1} \qquad \chi^1 = \chi^{a_1}\chi^{b_1}$$
$$D^2 = D^{a_1} \otimes D^{b_2} \qquad \chi^2 = \chi^{a_1}\chi^{b_2}$$

$$D^3 = D^{a_2} \otimes D^{b_1} \qquad \chi^3 = \chi^{a_2}\chi^{b_1}$$

$$D^4 = D^{a_2} \otimes D^{b_2} \qquad \chi^4 = \chi^{a_2}\chi^{b_2}$$

由此可得 C_{2h}群的特征标表

	E	c_2	I	σ_h
D^1	1	1	1	1
D^2	1	1	-1	-1
D^3	1	-1	1	-1
D^4	1	-1	-1	1

(3) 若 D^a 及 D^b 分别是群 G^a 及 G^b 的不可约表示，则 $D = D^a \otimes D^b$ 是群 $G = G^a \otimes G^b$ 的不可约表示.

证明：群 G^a 的阶是 g_a，群元是 $\{A_m\}$，群 G^b 的阶是 g_b，群元是 $\{B_k\}$，那么，群 G 的阶是 $g = g_a g_b$，群元是 $\{A_m B_k\}$.

D^a、D^b 分别是 G^a 及 G^b 的不可约表示，根据不可约表示的判据式(2.6-9)，有

$$\sum_{A_i \in G^a} \chi^a(A_i)\chi^a(A_i)^* = g_a$$

$$\sum_{B_j \in G^b} \chi^b(B_j)\chi^b(B_j)^* = g_b$$

取这两方程的乘积(左边乘左边，右边乘右边)，得

$$\begin{aligned} g_a g_b &= \Big[\sum_{A_i \in G^a} \chi^a(A_i)\chi^a(A_i)^*\Big]\Big[\sum_{B_j \in G^b} \chi^b(B_j)\chi^b(B_j)^*\Big] \\ &= \sum_{A_i \in G^a}\sum_{B_j \in G^b} [\chi^a(A_i)\chi^b(B_j)][\chi^a(A_i)^*\chi^b(B_j)^*] \\ &= \sum_{A_iB_j \in G} \chi(A_iB_j)\chi(A_iB_j)^* \end{aligned} \qquad (2.13-6)$$

因为 $g=g_ag_b$，所以，

$$\sum_{A_i,B_j\in G}\chi(A_iB_j)\chi(A_iB_j)^*=g \qquad (2.13-7)$$

这就证明了 D 是群 G 的不可约表示.

(4) 若 $G=G^a\otimes G^b$，则 G 的所有不可约表示是 G^a 及 G^b 的所有不可约表示的直积.

证明: 令 G^a 的不可约表示数为 c_a，不可约表示的维数是 $l_i^a(1\leqslant i\leqslant c_a)$；令 G^b 的不可约表示数为 c_b，不可约表示的维数是 $l_j^b(1\leqslant j\leqslant c^b)$.

由于群的各不可约表示维数平方之和等于群的阶，所以有

$$\sum_{i=1}^{c_a}[l_i^a]^2=g_a, \qquad \sum_{j=1}^{c_b}[l_j^b]^2=g_b$$

由 G^a 及 G^b 的不可约表示的直积得到的群 G 的不可约表示，其维数是 $l_{ij}^g=l_i^al_j^b$，各不可约表示维数的平方和就是:

$$\sum_{i=1}^{c_a}\sum_{j=1}^{c_b}[l_{ij}^g]^2=\sum_{i=1}^{c_a}\sum_{j=1}^{c_b}[l_i^a]^2[l_j^b]^2=g_ag_b=g$$

或

$$\sum_{n=1}^{c_ac_b}[l_n^g]^2=g \qquad (2.13-8)$$

这个等式说明，G^a 及 G^b 的所有不可约表示的直积，就是直积群 G 的全部不可约表示. 群 G 中没有一个不可约表示可以不用群 G^a 及群 G^b 的不可约表示的直积来表达，即 G^a 及 G^b 所有的不可约表示的直积，穷尽了群 G 的全部不可约表示.

直积群 G 的不可约表示的数目 $c_g=c_ac_b$，所以，群 G 的类数是群 G^a、G^b 类数的乘积.

(5) 关于直积群表示的基函数. 若 $G=G^a\otimes G^b$，D^a 及 D^b 分别是群 G^a、G^b 的表示，相应的基函数是:

$\{\varphi_1,\varphi_2,\cdots,\varphi_{l_a}\}$是表示 D^a 的 l_a 个基函数,

$\{\phi_1,\phi_2,\cdots,\phi_{l_b}\}$是表示 D^b 的 l_b 个基函数.

于是,群 G 的表示 $D=D^a\otimes D^b$ 的基函数共有 l_al_b 个,它们由下式构成

$$\psi_{mn}=\varphi_m\phi_n,\quad 1\leqslant m\leqslant l_a,\quad 1\leqslant n\leqslant l_b \tag{2.13-9}$$

$A_pB_q\in G$,以其函数变换算符作用于 ψ_{mn},根据式(2.12-10)得

$$\begin{aligned}
P_{A_pB_q}\psi_{mn} &= \sum_{k,l=1}^{l_al_b}\psi_{kl}D(A_pB_q)_{kl,mn} \\
&= \sum_{k,l=1}^{l_al_b}\varphi_k\phi_l[D^a(A_p)_{km}D^b(B_q)_{ln}] \\
&= \left[\sum_{k=1}^{l_a}\varphi_kD^a(A_p)_{km}\right]\left[\sum_{l=1}^{l_b}\phi_lD^b(B_q)_{ln}\right] \\
&= [P_{A_p}\varphi_m][P_{B_q}\phi_n]
\end{aligned} \tag{2.13-10}$$

式(2.13-10)表明,以直积群群元相应的函数变换算符 $P_{A_pB_q}$ 作用在其表示的基函数上的结果,与以其**直积因子**的群元相应的函数变换算符 P_{A_p} 及 P_{B_q} 分别作用在其各自的不可约表示的基函数上的乘积是相同的.

§2.14 实 表 示

定义 (1) 复共轭表示　若 D_G 是群 G 的一个表示,取 $\boldsymbol{D}_G$ 的复数共轭矩阵 $\boldsymbol{D}_G^*$.可以证明:

(a) 群 G 的任一表示是 D_G,则 D_G^* 也是群 G 的一个表示.

(b) 若 D_G^i 是群 G 的一个不可约表示,则 D_G^{i*} 也是群 G 的一个不可约表示.

(c) 若 D_G 是一个幺正表示,则 D_G^* 也是一个幺正表示.

D_G^* 称作群 G 的**复共轭表示**.

(2) 实表示

(a) 若表示 D_G^* 与 D_G 等价(用符号 $D_G^* \sim D_G$ 表示这种等价关系),而且 D_G 及 D_G^* 都等价于同一组实数的表示矩阵,那么,表示 D_G 就称为**实表示**.就是说,如果通过一个相似变换,可以将所有 $R \in G$ 的表示矩阵 $\boldsymbol{D}(R)$ 同时变为实数矩阵,这样,$\{\boldsymbol{D}(R)\}$ 就叫做实表示.

(b) D_G 与 D_G^* 等价,但却不等价于一实表示,也就是说,表示矩阵 $\boldsymbol{D}(R)$ 不能通过相似变换变成实矩阵,这样的表示,不是实表示.

定理　定理1　若 D_G 与 D_G^* 是群 G 的等价的不可约表示,即存在矩阵 $\boldsymbol{C}$,使得

$$\boldsymbol{D}(R)^* = \boldsymbol{C}\boldsymbol{D}(R)\boldsymbol{C}^{-1}, \qquad \forall R \in G \text{ 成立} \qquad (2.14-1)$$

那么,

$$(\text{Ⅰ}) \quad \widetilde{\boldsymbol{C}} = \pm \boldsymbol{C} \qquad (2.14-2)$$

$$(\text{Ⅱ}) \quad \widetilde{\boldsymbol{C}} = \begin{cases} +\boldsymbol{C} & \text{对应于 } D_G \text{ 为实表示} \\ -\boldsymbol{C} & \text{对应于 } D_G \text{ 不是实表示} \end{cases} \qquad (2.14-3)$$

证明:为书写方便,我们将式(2.14-1)写成

$$\boldsymbol{D}^* = \boldsymbol{C}\boldsymbol{D}\boldsymbol{C}^{-1} \qquad (2.14-4)$$

首先证明(Ⅰ).　(1) 取上式的复数共轭得

$$\boldsymbol{D} = \boldsymbol{C}^*\boldsymbol{D}^*\boldsymbol{C}^{-1*} \qquad (2.14-5)$$

将式(2.14-4)代入上式右边,得

$$\boldsymbol{D} = \boldsymbol{C}^*(\boldsymbol{C}\boldsymbol{D}\boldsymbol{C}^{-1})\boldsymbol{C}^{-1*} = (\boldsymbol{C}^*\boldsymbol{C})\boldsymbol{D}(\boldsymbol{C}^*\boldsymbol{C})^{-1}$$

即

$$\boldsymbol{D}(\boldsymbol{C}^*\boldsymbol{C}) = (\boldsymbol{C}^*\boldsymbol{C})\boldsymbol{D} \qquad (2.14-6)$$

已知 D_G 是群 G 的一个不可约表示，矩阵($\boldsymbol{C}^*\boldsymbol{C}$)与这个不可约表示的一切表示矩阵对易，根据舒尔引理知

$$\boldsymbol{C}^*\boldsymbol{C}=M\boldsymbol{I}_0 \qquad (2.14-7)$$

$\boldsymbol{I}_0$ 是单位矩阵，其维数与 D_G 的维数相同，M 是常数.

(2) 因为任何表示总可通过相似变换变为幺正表示，所以，可认为 D_G 是幺正表示，这样 D_G^* 也是幺正表示. 根据本章§2.1的定理二，变换矩阵 $\boldsymbol{C}$ 也是幺正矩阵，所以，

$$\boldsymbol{C}^\dagger\boldsymbol{C}=\boldsymbol{I}_0 \qquad (2.14-8)$$

其中 $\boldsymbol{I}_0$ 是单位矩阵，其维数与 D_G 的相同.

(3) 将式(2.14－7)与式(2.14－8)相比，得

$$\boldsymbol{C}^*\boldsymbol{C}=M\boldsymbol{C}^\dagger\boldsymbol{C} \qquad (2.14-9)$$

以 $\boldsymbol{C}^{-1}$右乘上式，得 $\boldsymbol{C}^*=M\boldsymbol{C}^\dagger=M\widetilde{\boldsymbol{C}}^*$，所以，

$$\boldsymbol{C}=M\widetilde{\boldsymbol{C}} \qquad (2.14-10)$$

上式两边取转置后，得

$$\widetilde{\boldsymbol{C}}=M\boldsymbol{C} \qquad (2.14-11)$$

将上式代回式(2.14－10)，得

$$\boldsymbol{C}=M^2\boldsymbol{C} \qquad (2.14-12)$$

即，

$$M^2=1,\quad M=\pm 1$$

将 M 的值代入式(2.14－10)，得

$$\boldsymbol{C}=\pm\widetilde{\boldsymbol{C}} \quad 或 \quad \widetilde{\boldsymbol{C}}=\pm\boldsymbol{C} \qquad (2.14-13)$$

这就证明了定理的第一部分. $\widetilde{\boldsymbol{C}}=\pm\boldsymbol{C}$ 表明，若 $\boldsymbol{D}\sim\boldsymbol{D}^*$，那么它们之间的相似变换矩阵 $\boldsymbol{C}$ 必定是对称的或反对称的.

现在证明(Ⅱ).(1) 设 D_G 为实表示,那么,总可以找到一个矩阵 $\boldsymbol{B}$,使得 $\boldsymbol{BDB}^{-1}$为实矩阵,于是,

$$(\boldsymbol{BDB}^{-1})^* = \boldsymbol{BDB}^{-1} \qquad (2.14-14)$$

由于 $\boldsymbol{B}$ 存在逆矩阵,所以 $\det\boldsymbol{B} \neq 0$,从上式得

$$\boldsymbol{D}^* = (\boldsymbol{B}^*)^{-1}\boldsymbol{BDB}^{-1}\boldsymbol{B}^* = (\boldsymbol{B}^{*^{-1}}\boldsymbol{B})\boldsymbol{D}(\boldsymbol{B}^{*^{-1}}\boldsymbol{B})^{-1} \qquad (2.14-15)$$

上式与式(2.14-4)相比,得

$$\boldsymbol{B}^{*^{-1}}\boldsymbol{B} = \boldsymbol{C} \qquad (2.14-16)$$

式(2.14-13)已给出 $\tilde{\boldsymbol{C}} = \pm\boldsymbol{C}$,所以$(\widetilde{\boldsymbol{B}^{*^{-1}}\boldsymbol{B}}) = \pm\boldsymbol{B}^{*^{-1}}\boldsymbol{B}$,即

$$\tilde{\boldsymbol{B}}(\boldsymbol{B}^\dagger)^{-1} = \pm\boldsymbol{B}^{*^{-1}}\boldsymbol{B}$$

将上式两边左乘 $\boldsymbol{B}^*$ 后,再右乘 $\boldsymbol{B}^\dagger$,得

$$\boldsymbol{B}^*\tilde{\boldsymbol{B}} = \pm\boldsymbol{BB}^\dagger \qquad (2.14-17)$$

因为,$\boldsymbol{B}^*\tilde{\boldsymbol{B}} = (\boldsymbol{BB}^\dagger)^*$,所以,

$$(\boldsymbol{BB}^\dagger)^* = \pm\boldsymbol{BB}^\dagger \qquad (2.14-18)$$

取上式两边的对角元,其中,

$$(BB^\dagger)_{ii} = \sum_k B_{ik}B^\dagger_{ki} = \sum_k |B_{ik}|^2$$

$$(BB^\dagger)^*_{ii} = \sum_k B^*_{ik}B_{ik} = \sum_k |B_{ik}|^2$$

若$(\boldsymbol{BB}^\dagger)^* = -\boldsymbol{BB}^\dagger$ 成立,必导致

$$(BB^\dagger)_{ii} = 0$$

而$(BB^\dagger)_{ii} = 0$,就要求矩阵 $\boldsymbol{B}$ 的所有元 $B_{ik} = 0$,对于 $k = 1,2,\cdots,n$,$i = 1,2,\cdots,n$ 成立.而所有的 $B_{ik} = 0$ 就导致 $\det B = 0$,但这与

前提 $\det B \neq 0$ 是矛盾的. 因此,当 $\boldsymbol{D}$ 为实表示时,$(\boldsymbol{BB}^{\dagger})^{*} = -\boldsymbol{BB}^{\dagger}$是不可取的,所以,只存在 $\widetilde{\boldsymbol{C}} = \boldsymbol{C}$,

(2) 当 $\widetilde{\boldsymbol{C}} = -\boldsymbol{C}$ 时,$\det\boldsymbol{B} = 0$,说明不可能存在一个矩阵 $\boldsymbol{B}$,使 $\boldsymbol{D}$ 变为实矩阵. 所以,$\widetilde{\boldsymbol{C}} = -\boldsymbol{C}$,对应着 $\boldsymbol{D}$ 不是实表示的情况.

定理 2 设群 G 的不可约表示 D_G 的特征标为χ_G,那么

$$\sum_{R\in G}\chi(R^2) = \begin{cases} g, & \text{则 } \widetilde{\boldsymbol{C}} = \boldsymbol{C}\text{,对应于 } \boldsymbol{D} \text{ 与 } \boldsymbol{D}^{*} \text{ 等价,且 } \boldsymbol{D} \text{ 为实表示,(a);} \\ 0, & \text{对应于 } \boldsymbol{D} \text{ 与 } \boldsymbol{D}^{*} \text{ 不等价,(b);} \\ -g, & \text{则 } \widetilde{\boldsymbol{C}} = -\boldsymbol{C}\text{,对应于 } \boldsymbol{D} \text{ 与 } \boldsymbol{D}^{*} \text{ 等价,但 } \boldsymbol{D} \text{ 不是实表示,(c);} \end{cases} \tag{2.14-19}$$

这是 g 为群 G 的阶.

这是不可约表示 D_G 是否与 D_G^{*} 等价,是否为实表示的一个判据.

证明:将式(2.14-19)的左边表成

$$\sum_{R\in G}\chi(R^2) = \sum_{R\in G}\sum_{i}D(R^2)_{ii} = \sum_{R\in G}\sum_{i}[D(R)D(R)]_{ii}$$
$$= \sum_{R\in G}\sum_{i,k}D(R)_{ik}D(R)_{ki} \tag{2.14-20}$$

考虑到 $D(R)_{ki} = [D(R)_{ki}^{*}]^{*}$,并将求和号对调后,上式成为

$$\sum_{R\in G}\chi(R^2) = \sum_{i,k}\sum_{R\in G}D(R)_{ik}[D(R)_{ki}^{*}]^{*} \tag{2.14-21}$$

(1) 若 D_G 与D_G^{*} 是不等价的不可约表示,根据矩阵元的正交性定理式(2.3-1),式(2.14-21)的右边为零,所以

$$\sum_{R\in G}\chi(R^2) = 0 \tag{2.14-22}$$

这就证明了定理的情况(b).

(2) 若 D_G 与D_G^{*} 等价,则由式(2.14-4),得

$$\boldsymbol{D} = \boldsymbol{C}^{-1}\boldsymbol{D}^{*}\boldsymbol{C} \tag{2.14-23}$$

将上式代入式(2.14－20)右边的 $D(R)_{ki}$，得

$$\begin{aligned}\sum_{R\in G}\chi(R^2) &= \sum_{R\in G}\sum_{i,k}\sum_{l,m}D(R)_{ik}C_{kl}^{-1}D(R)_{lm}^{*}C_{mi} \\ &= \sum_{i,k}\sum_{l,m}C_{kl}^{-1}C_{mi}\sum_{R\in G}D(R)_{ik}D(R)_{lm}^{*}\end{aligned} \tag{2.14-24}$$

由矩阵元的正交性定理式(2.3－1)，得

$$\sum_{R\in G}D(R)_{ik}D(R)_{lm}^{*} = \frac{g}{l}\delta_{il}\delta_{km} \tag{2.14-25}$$

其中 g 是群 G 的阶，l 是表示矩阵 $\boldsymbol{D}(R)$ 的维数. 将上式代回式(2.14－24)，得

$$\sum_{R\in G}\chi(R^2) = \frac{g}{l}\sum_{i,k}C_{ki}^{-1}C_{ki} \tag{2.14-26}$$

由式(2.14－3)已知，$C_{ki} = \pm C_{ik}$，代入上式得

$$\sum_{R\in G}\chi(R^2) = \pm\frac{g}{l}\sum_{i,k}C_{ki}^{-1}C_{ik} = \pm\frac{g}{l}\sum_{k}\boldsymbol{I}_{0kk} = \pm g$$

其中正号对应于 D_G 为实表示，负号对应于 D_G 为非实表示的情况，这就是定理中的情况(a)及(c).

习　　题

1. 有一三维矩阵，现改变行与列的编号，将原来第1、2及3行(列)分别称为第1、3、2行(列)，得到一个新的表示. 求变换矩阵 $\boldsymbol{S}$，并进而证明：凡对矩阵行和列同时改变编号的变换，都是相似变换.

2. 试证明群 G 中属于同一类的各元的表示矩阵之和，必与群 G 的一切元的表示矩阵对易.

3. 利用舒尔引理判断本章给出的 D_3 群的表示是可约的还是不可约的表示. 判断基函数 $\varphi_1 = \cos^2\theta$，$\varphi_2 = \sin^2\theta$，$\varphi_3 = \sqrt{2}\cos\theta\sin\theta$ 荷载的 D_3 群的三维

表示是可约表示还是不可约表示？

4．试证明函数变换算符 P_R 是幺正算符.

5．试利用正三角形对称群 C_{3v}的两个不可约表示来验证矩阵元的正交性定理.

6．已知 D_{2d}群的特征标表如下：

	E	c_{2z}	c_{2x}, c_{2y}	$Ic_{2xy}, Ic_{2x\bar{y}}$	Ic_{4z}, Ic_{4z}^{-1}
D^1	1	1	1	1	1
D^2	1	1	-1	-1	1
D^3	1	1	1	-1	-1
D^4	1	1	-1	1	-1
D^5	2	-2	0	0	0

试将本章第四节得到的 D_{2d}群的六维表示约化,问能约化为那些不可约表示及各不可约表示出现的次数;将计算结果同那里的直接约化结果进行比较,找出直接约化的结果中还可约化的表示进行约化.

7．用不可约表示的判据来检验上题已约化的表示是否为不可约表示？

8．由三维函数空间的基函数 $f_1(x,y,z)=x, f_2(x,y,z)=y, f_3(x,y,z)=z$,求得 D_3 群的一个可约表示,经特征标分析知道,这个表示可约化为 $D^2 \oplus D^3$,试求这两个不可约表示的基函数.

9．试求出在 D_{2d}群的一个六维表示中出现的那些不可约表示的基函数,并同课文中给出的对函数空间的直接讨论作一比较.

10．一个群的两个不等价的不可约表示能有完全相同的特征标吗？

11．试写出 D_{2d}群的正规表示.

12．将群表中行的次序改变为按各元的逆元来排列,如下表：

	E	A	B	C	D	F
$E^{-1}=E$	E	A	B	C	D	F
$A^{-1}=A$	A	E	D	F	B	C
$B^{-1}=B$	B	F	E	D	C	A
$C^{-1}=C$	C	D	F	E	A	B
$D^{-1}=F$	F	B	C	A	E	D
$F^{-1}=D$	D	C	A	B	F	E

然后按下法写出各元的矩阵：在上面的群表中出现该元的位置写1，其余的位置写0.例如对于A，其矩阵为

$$\boldsymbol{D}'(A)=\left[\begin{array}{ccc|ccc}0&1&0&0&0&0\\1&0&0&0&0&0\\0&0&0&0&0&1\\\hline 0&0&0&0&1&0\\0&0&0&1&0&0\\0&0&1&0&0&0\end{array}\right]$$

用这种方法得到的矩阵，其元满足

$$D'_{R^{-1}S}(T)=\begin{cases}1 & \text{当 } R^{-1}S=T \text{ 时},\\0 & \text{当 } R^{-1}S\neq T \text{ 时},\end{cases}$$

证明：(1) 用这种方法得到的矩阵$\boldsymbol{D}'(R)$，$\forall R\in G$确是群G的一个表示（亦是正规表示）.

(2) 讨论用上法定义的正规表示与课文中定义的正规表示的关系.

(3) 求这两种方法定义的正规表示的变换矩阵.

13. 试用正交法求出三角形对称群D_3的特征标表.

14. 试证明下列两个等式对一切群都成立：

(1) $\sum_{j=1}^{r} l_j\chi^j_{(C)}=\begin{cases}g & \text{当 } C=E \text{ 时},\\0 & \text{当 } C\neq E \text{ 时},\end{cases}$

(2) $\sum_{C} h_C\chi^j_{(C)}=\begin{cases}g & \text{当 } j=1 \text{ 时},\\0 & \text{当 } j\neq 1 \text{ 时},\end{cases}$

（这两个等式可以帮助定出群的各不可约表示的特征标）.

15. 为什么在特征表中，除了第一列（单位元的特征标）外，没有哪一列全是正的；除了第一行（恒等表示）外，没有哪一行全是正的.

16. 证明类和矢量与群元空间中的一切矢量对易.

17. 试用类和法求四对象置换群S_4的特征标表.

18. 将C_{3v}群的不可约表示两两直积，并将这些直积表示约化为不可约表示的直和.

19. 将C_{4v}群的不可约表示两两直积，然后将这些直积表示约化为不可约表示的直和. C_{4v}群的特征标表如下：

基函数	表示	E	c_{4z}, c_{4z}^{-1}	c_{2z}	$Ic_{2xy}, Ic_{2x\bar{y}}$	Ic_{2x}, Ic_{2y}
$1(z)$	D^1	1	1	1	1	1
xy	D^2	1	-1	1	1	-1
x^2-y^2	D^3	1	-1	1	-1	1
$xy(x^2-y^2)$	D^4	1	1	1	-1	-1
x, y	D^5	2	0	-2	0	0

20. 若 D^i 及 D^j 是群 G 的两个不等价的不可约表示,试证:

(1) 直积表示 $D^i \otimes D^{j*}$ 并不包含恒等表示;

(2) 一个不可约表示与其复共轭表示的直积中,恒等表示出现,且仅出现一次.

21. 若 $\psi_1, \psi_2, \cdots, \psi_n$ 是群 G 的一个 n 维表示 D_G 的基函数,试证明由这些基函数的任意线性组合而得到的 n 个函数,同样可以作为群 G 的一个表示的基函数,且这个表示与 D_G 等价.

22. 若 D_G 是群 G 的一个表示,证明:

(1) D_G^* 也是群 G 的一个表示;

(2) 若 D_G 是可约表示,则 D_G^* 亦为可约表示;

(3) 若 D_G 是不可约表示,则 D_G^* 亦为不可约表示.

23. 试从下列函数(1) z;(2) xy;(3) x^2-y^2 及(4) x^2 作出 C_{3v} 群的表示;约化这个表示并求出各不可约表示的基函数.

第三章

完全转动群

§3.1 三维空间中的正交群

§3.1.1 三维转动矩阵

定义 (1) 矢量的转动.在三维空间中的算符 A,作用于任一矢量 $\boldsymbol{r}$ 上,给出同一空间中确定的矢量 $\boldsymbol{r}'$,并保持任意两矢量在变换前后的内积不变,那么,算符 A 就称作矢量的**转动算符**.上面的定义亦可用下式表述,即对于任意的矢量 $\boldsymbol{r}$ 及 $\boldsymbol{s}$,有

$$A\boldsymbol{r}=\boldsymbol{r}',\quad A\boldsymbol{s}=\boldsymbol{s}'$$

且满足

$$(\boldsymbol{r}\cdot\boldsymbol{s})=(\boldsymbol{r}'\cdot\boldsymbol{s}')=(A\boldsymbol{r}\cdot A\boldsymbol{s})\qquad(3.1-1)$$

则称 A 为转动算符.

在三维空间中取定一组基矢 $\boldsymbol{i},\boldsymbol{j},\boldsymbol{k}$ 之后,空间中的任一矢量就由三个实数来确定,即

$$\boldsymbol{r}=\boldsymbol{i}x+\boldsymbol{j}y+\boldsymbol{k}z,\quad \boldsymbol{r}'=\boldsymbol{i}x'+\boldsymbol{j}y'+\boldsymbol{k}z'\qquad(3.1-2)$$

这样,我们就可以用一列矩阵 $\begin{bmatrix}x\\y\\z\end{bmatrix}$ 及 $\begin{bmatrix}x'\\y'\\z'\end{bmatrix}$ 分别表示矢量 $\boldsymbol{r}$ 及 $\boldsymbol{r}'$,从而得到 $A\boldsymbol{r}=\boldsymbol{r}'$ 的矩阵表达式为:

$$\begin{bmatrix} A_{11} & A_{12} & A_{13} \\ A_{21} & A_{22} & A_{23} \\ A_{31} & A_{32} & A_{33} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{bmatrix} \tag{3.1-3}$$

其中矩阵

$$\boldsymbol{A} = \begin{bmatrix} A_{11} & A_{12} & A_{13} \\ A_{21} & A_{22} & A_{23} \\ A_{31} & A_{32} & A_{33} \end{bmatrix} \tag{3.1-4}$$

称为三维转动矩阵，其矩阵元 A_{ij} 均为实数.

(2) 基矢的转动　当三维空间中的算符 B 作用于该空间的基矢 $\boldsymbol{i}$、$\boldsymbol{j}$、$\boldsymbol{k}$，并保持其正交归一化关系不变时，就得到该空间的一组新基矢 $\boldsymbol{i}'$、$\boldsymbol{j}'$、$\boldsymbol{k}'$，我们说，新基矢 $\boldsymbol{i}'$、$\boldsymbol{j}'$、$\boldsymbol{k}'$ 是由旧基矢 $\boldsymbol{i}$、$\boldsymbol{j}$、$\boldsymbol{k}$ 转动而来的，其转动算符就是 $\boldsymbol{B}$. 新基矢与旧基矢之间的关系为

$$(\boldsymbol{i}'\boldsymbol{j}'\boldsymbol{k}') = (\boldsymbol{ijk})B \tag{3.1-5}$$

空间中任一矢量 $\boldsymbol{r}$ 可在新旧两个坐标系中表出：

$$\boldsymbol{r} = \boldsymbol{i}x + \boldsymbol{j}y + \boldsymbol{k}z = \boldsymbol{i}'x' + \boldsymbol{j}'y' + \boldsymbol{k}'z' \tag{3.1-6}$$

将式(3.1-5)及式(3.1-6)写成矩阵的形式，得

$$[\boldsymbol{i}'\boldsymbol{j}'\boldsymbol{k}'] = [\boldsymbol{ijk}] \begin{bmatrix} B_{11} & B_{12} & B_{13} \\ B_{21} & B_{22} & B_{23} \\ B_{31} & B_{32} & B_{33} \end{bmatrix} \tag{3.1-7}$$

$$[\boldsymbol{ijk}] \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} = [\boldsymbol{i}'\boldsymbol{j}'\boldsymbol{k}'] \begin{bmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{bmatrix} \tag{3.1-8}$$

将式(3.1-3)及式(3.1-7)代入式(3.1-8)的右边，得

$$[\,ijk\,]\begin{bmatrix}x\\y\\z\end{bmatrix}=[\,ijk\,]\begin{bmatrix}B_{11}&B_{12}&B_{13}\\B_{21}&B_{22}&B_{23}\\B_{31}&B_{32}&B_{33}\end{bmatrix}\begin{bmatrix}A_{11}&A_{12}&A_{13}\\A_{21}&A_{22}&A_{23}\\A_{31}&A_{32}&A_{33}\end{bmatrix}\begin{bmatrix}x\\y\\z\end{bmatrix}$$

$$=[\,ijk\,]\boldsymbol{BA}\begin{bmatrix}x\\y\\z\end{bmatrix} \tag{3.1-9}$$

由上式得

$$\boldsymbol{BA}=\boldsymbol{I}_0 \tag{3.1-10}$$

其中 $\boldsymbol{I}_0$ 是单位矩阵,所以,

$$\boldsymbol{B}=\boldsymbol{A}^{-1} \tag{3.1-11}$$

上式表明:坐标系不动而转动矢量的操作与矢量不动而往反方向转动坐标系的操作是一样的,但通常都采用转动矢量的操作 A 来讨论问题.

转动矩阵 A 的性质 (1) $\boldsymbol{A}$ 是幺正矩阵 由式(3.1-1)得

$$(\boldsymbol{r}\cdot\boldsymbol{s})=(\boldsymbol{r}\cdot\boldsymbol{A}^{\dagger}\boldsymbol{A}\boldsymbol{s}) \tag{3.1-12}$$

对一切 $\boldsymbol{r}$ 和 $\boldsymbol{s}$ 成立.因此,$\boldsymbol{A}^{\dagger}\boldsymbol{A}=\boldsymbol{I}_0$,其中 $\boldsymbol{I}_0$ 是单位矩阵.同理可以证明 $\boldsymbol{A}\boldsymbol{A}^{\dagger}=\boldsymbol{I}_0$,即转动算符满足

$$\boldsymbol{A}^{\dagger}\boldsymbol{A}=\boldsymbol{A}\boldsymbol{A}^{\dagger}=\boldsymbol{I}_0 \tag{3.1-13}$$

因此,$\boldsymbol{A}$ 是**幺正算符**,其矩阵是**幺正矩阵**,这是转动 $\boldsymbol{A}$ 保持任两矢量内积不变的充要条件.

(2) 矩阵元之间存在正交归一的关系 由式(3.1-13)得

$$\sum_j A_{ij}^{\dagger}A_{jk}=\delta_{ik} \tag{3.1-14}$$

由于 $\boldsymbol{A}$ 是实矩阵,所以,

$$A_{ij}^{\dagger}=(\widetilde{A}_{ij})^{*}=\widetilde{A}_{ij}=A_{ji} \qquad (3.1-15)$$

将上式代入式(3.1－14),得

$$\sum_j A_{ji}A_{jk}=\delta_{ik} \qquad (3.1-16)$$

上式表明,转动矩阵中不同的两列矩阵元两两相乘后取和,结果为零.上式就是转动矩阵两列矩阵元之间的正交关系.同理,从 $\boldsymbol{AA}^{\dagger}=\boldsymbol{I}_0$ 可以得到

$$\sum_j A_{ij}A_{kj}=\delta_{ik} \qquad (3.1-17)$$

上式是转动矩阵两行矩阵元之间的正交关系.因此,实的幺正矩阵亦称**正交矩阵**.

由式(3.1－16)与式(3.1－17)可以得到九个矩阵元之间的六个关系式,所以,转动矩阵元中只有三个是独立的.就是说,只要用三个独立的参数即可确定一个转动矩阵.

(3) 转动矩阵的行列式 $\det\boldsymbol{A}=\pm1$　由于 $\boldsymbol{A}^{\dagger}\boldsymbol{A}=\boldsymbol{I}_0$,所以

$$\det(\boldsymbol{A}^{\dagger}\boldsymbol{A})=\det\boldsymbol{A}^{\dagger}\cdot\det\boldsymbol{A}=(\det\boldsymbol{A})^2=1$$

这样,

$$\det\boldsymbol{A}=\pm1 \qquad (3.1-18)$$

我们将行列式等于＋1 的转动称为**正当转动 $\boldsymbol{R}$**,而将行列式等于－1 的转动称为**非正当转动 $\boldsymbol{S}$**.

§3.1.2　正当转动

正当转动群 $SO(3)$ 群　所有满足 $\det R=1$ 的转动 R 的集合构成群,这个群就称为**正当转动群**.这是因为:

(1) 集合 $\{R\}$ 具有封闭性,取集合中任意两个元 R_i 及 R_j,由于

$$\det\boldsymbol{R}_i=\det\boldsymbol{R}_j=1$$

所以，

$$\det \boldsymbol{R}_i \boldsymbol{R}_j = \det \boldsymbol{R}_i \cdot \det \boldsymbol{R}_j = 1 \qquad (3.1-19)$$

可见，乘积 R_iR_j 亦在集合 $\{R\}$ 中.

(2) 存在逆元 $R^{-1} = \widetilde{R}$. 由于 $\boldsymbol{R}^{\dagger}\boldsymbol{R} = \boldsymbol{I}_0$，所以，$\boldsymbol{R}^{\dagger} = \boldsymbol{R}^{-1}$，而 $\boldsymbol{R}^{\dagger} = \widetilde{\boldsymbol{R}}$，所以 $\boldsymbol{R}^{-1} = \widetilde{\boldsymbol{R}}$，于是

$$\det \boldsymbol{R}^{-1} = \det \widetilde{\boldsymbol{R}} = \det \boldsymbol{R} = 1 \qquad (3.1-20)$$

上式表明，R^{-1}存在于集合$\{R\}$中.

(3) 存在单位元. 由(1)及(2)知

$$RR^{-1} = R^{-1}R = E \in \{R\} \qquad (3.1-21)$$

(4) 群乘满足结合律. 因为矩阵乘法满足结合律.

正当转动相当于刚体转动 我们现在考虑坐标不动而刚体绕某轴转过一个 φ 角的转动矩阵 $\boldsymbol{R}(\boldsymbol{u}, \varphi)$，$\boldsymbol{u}$ 是转轴方向上的单位矢量. 为讨论方便，我们首先定义**并矢** $\overleftrightarrow{R}$：

$$\begin{aligned}\overleftrightarrow{R} = & \boldsymbol{ii}R_{11} + \boldsymbol{ij}R_{12} + \boldsymbol{ik}R_{13} \\ & + \boldsymbol{ji}R_{21} + \boldsymbol{jj}R_{22} + \boldsymbol{jk}R_{23} \\ & + \boldsymbol{ki}R_{31} + \boldsymbol{kj}R_{32} + \boldsymbol{kk}R_{33}\end{aligned} \qquad (3.1-22)$$

于是，关系式 $\boldsymbol{r}' = \boldsymbol{Rr}$ 就可以用并矢式表出：

$$\boldsymbol{r}' = \overleftrightarrow{R}\,\boldsymbol{r} \qquad (3.1-23)$$

这样，并矢 $\overleftrightarrow{R}$ 的九个分量就是转动矩阵的九个矩阵元.

图 3.1 示出，当刚体绕 $\boldsymbol{u}$ 轴转过 φ 角时，刚体上任一点 P(矢径为 $\boldsymbol{r}$)转到了 P'(矢径为 $\boldsymbol{r}'$)，取 P 点在轴上的投影为 O'，过 O' 作垂直于转轴的平面，则 P、P'点均在此平面上.

由 P'点向 $O'P$ 作垂线，交点为 A，AP' 垂直于平面 $OO'P$. 由

图 3.1 可得

$$\boldsymbol{r}' = \overrightarrow{OO'} + \overrightarrow{O'A} + \overrightarrow{AP'} \tag{3.1-24}$$

我们通过寻找$\overrightarrow{OO'}$、$\overrightarrow{O'A}$及$\overrightarrow{AP'}$与位矢 $\boldsymbol{r}$ 之间的关系,将 $\boldsymbol{r}'$表示为 $\overleftrightarrow{R}\,\boldsymbol{r}$ 的形式,从而找到转动矩阵 $\boldsymbol{R}$.

(1) $\overrightarrow{OO'} = \boldsymbol{u}(\boldsymbol{u}\cdot\boldsymbol{r})$ (3.1-25)

(2) 线段 $\overline{O'A} = \overline{O'P'}\cos\varphi = \overline{O'P}\cos\varphi = |\boldsymbol{r} - \boldsymbol{u}(\boldsymbol{u}\cdot\boldsymbol{r})|\cos\varphi$ 由于$\overline{O'A}$的方向恰为$\boldsymbol{r} - \boldsymbol{u}(\boldsymbol{u}\cdot\boldsymbol{r})$的方向,因此有

$$\overrightarrow{O'A} = [\boldsymbol{r} - \boldsymbol{u}(\boldsymbol{u}\cdot\boldsymbol{r})]\cos\varphi \tag{3.1-26}$$

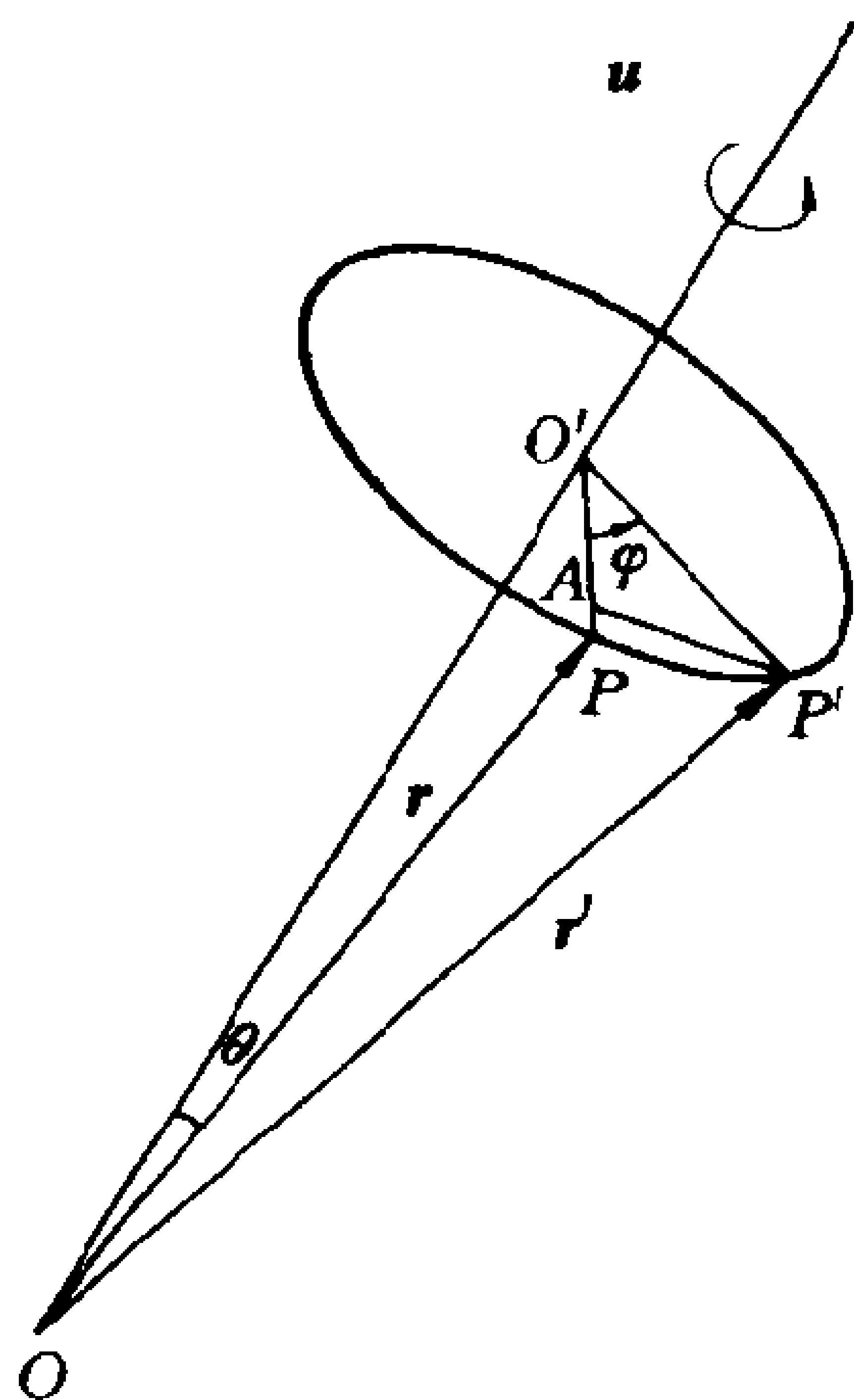


图 3.1

(3) 线段$\overline{AP'} = \overline{O'P'}\sin\varphi = \overline{O'P}\sin\varphi$

而$\overline{O'P} = r\sin\theta$,所以线段

$$\overline{AP'} = r\sin\theta\sin\varphi \tag{3.1-27}$$

因为$\overrightarrow{AP'}$垂直于平面$OO'P$,所以,$\overrightarrow{AP'}$的方向与 $\boldsymbol{u}\times\boldsymbol{r}$ 方向相同,那么,$\overrightarrow{AP'}$的单位矢量就应是

$$\boldsymbol{u}_2 = \frac{\boldsymbol{u}\times\boldsymbol{r}}{|\boldsymbol{u}\times\boldsymbol{r}|} = \frac{\boldsymbol{u}\times\boldsymbol{r}}{r\sin\theta} \tag{3.1-28}$$

于是,

$$\overrightarrow{AP'} = r\sin\theta\sin\varphi\boldsymbol{u}_2 = r\sin\theta\sin\varphi\frac{\boldsymbol{u}\times\boldsymbol{r}}{r\sin\theta} = \boldsymbol{u}\times\boldsymbol{r}\sin\varphi \tag{3.1-29}$$

将式(3.1-25)、(3.1-26)及(3.1-29)代入式(3.1-24),得

$$\boldsymbol{r}' = \boldsymbol{u}(\boldsymbol{u}\cdot\boldsymbol{r}) + [\boldsymbol{r} - \boldsymbol{u}(\boldsymbol{u}\cdot\boldsymbol{r})]\cos\varphi + \boldsymbol{u}\times\boldsymbol{r}\sin\varphi \tag{3.1-30}$$

(4) 设 $\overrightarrow{\overrightarrow{I}} = \boldsymbol{ii} + \boldsymbol{jj} + \boldsymbol{kk}$, (3.1-31)

则

$$\overrightarrow{\overrightarrow{I}} \cdot \boldsymbol{r} = \boldsymbol{r} \quad (3.1-32)$$

$$\begin{aligned}\overrightarrow{\overrightarrow{I}} \times \boldsymbol{u} \cdot \boldsymbol{r} &= (\boldsymbol{ii} + \boldsymbol{jj} + \boldsymbol{kk}) \times \boldsymbol{u} \cdot \boldsymbol{r} \\ &= \boldsymbol{i}(\boldsymbol{i} \times \boldsymbol{u} \cdot \boldsymbol{r}) + \boldsymbol{j}(\boldsymbol{j} \times \boldsymbol{u} \cdot \boldsymbol{r}) + \boldsymbol{k}(\boldsymbol{k} \times \boldsymbol{u} \cdot \boldsymbol{r}) \\ &= \boldsymbol{i}(\boldsymbol{i} \cdot \boldsymbol{u} \times \boldsymbol{r}) + \boldsymbol{j}(\boldsymbol{j} \cdot \boldsymbol{u} \times \boldsymbol{r}) + \boldsymbol{k}(\boldsymbol{k} \cdot \boldsymbol{u} \times \boldsymbol{r}) \\ &= \boldsymbol{i}(\boldsymbol{u} \times \boldsymbol{r})_x + \boldsymbol{j}(\boldsymbol{u} \times \boldsymbol{r})_y + \boldsymbol{k}(\boldsymbol{u} \times \boldsymbol{r})_z \\ &= \boldsymbol{u} \times \boldsymbol{r} \end{aligned} \quad (3.1-33)$$

将式(3.1-31)、(3.1-32)及(3.1-33)代入式(3.1-30)中,即得

$$\begin{aligned}\boldsymbol{r}' &= \boldsymbol{uu} \cdot \boldsymbol{r} + (\overrightarrow{\overrightarrow{I}} \cdot \boldsymbol{r} - \boldsymbol{uu} \cdot \boldsymbol{r})\cos\varphi + \overrightarrow{\overrightarrow{I}} \times \boldsymbol{u} \cdot \boldsymbol{r}\sin\varphi \\ &= [\boldsymbol{uu} + (\overrightarrow{\overrightarrow{I}} - \boldsymbol{uu})\cos\varphi + \overrightarrow{\overrightarrow{I}} \times \boldsymbol{u}\sin\varphi] \cdot \boldsymbol{r} \end{aligned} \quad (3.1-34)$$

将上式与式(3.1-23)相比,得

$$\overrightarrow{\overrightarrow{R}} = \boldsymbol{uu} + (\overrightarrow{\overrightarrow{I}} - \boldsymbol{uu})\cos\varphi + \overrightarrow{\overrightarrow{I}} \times \boldsymbol{u}\sin\varphi \quad (3.1-35)$$

(5) 取转轴的方向余弦为 λ、μ、ν,即 $\boldsymbol{u} = \boldsymbol{i}\lambda + \boldsymbol{j}\mu + \boldsymbol{k}\nu$,且 $\lambda^2 + \mu^2 + \nu^2 = 1$,则

$$\boldsymbol{uu} = \begin{bmatrix} \lambda\lambda & \lambda\mu & \lambda\nu \\ \mu\lambda & \mu\mu & \mu\nu \\ \nu\lambda & \nu\mu & \nu\nu \end{bmatrix} \quad (3.1-36)$$

$$\overrightarrow{\overrightarrow{I}} - \boldsymbol{uu} = \begin{bmatrix} 1-\lambda^2 & -\lambda\mu & -\lambda\nu \\ -\mu\lambda & 1-\mu^2 & -\mu\nu \\ -\nu\lambda & -\nu\mu & 1-\nu^2 \end{bmatrix} \quad (3.1-37)$$

$$\overrightarrow{\overrightarrow{I}} \times \boldsymbol{u} = \begin{bmatrix} 0 & -\nu & \mu \\ \nu & 0 & -\lambda \\ -\mu & \lambda & 0 \end{bmatrix} \quad (3.1-38)$$

将式(3.1－36)、(3.1－37)及(3.1－38)代入式(3.1－35)，得

$$\boldsymbol{R}=\begin{pmatrix}\cos\varphi+\lambda^2(1-\cos\varphi) & \lambda\mu(1-\cos\varphi)-\nu\sin\varphi & \lambda\nu(1-\cos\varphi)+\mu\sin\varphi\\ \mu\lambda(1-\cos\varphi)+\nu\sin\varphi & \cos\varphi+\mu^2(1-\cos\varphi) & \mu\nu(1-\cos\varphi)-\lambda\sin\varphi\\ \nu\lambda(1-\cos\varphi)-\mu\sin\varphi & \nu\mu(1-\cos\varphi)+\lambda\sin\varphi & \cos\varphi+\nu^2(1-\cos\varphi)\end{pmatrix} \tag{3.1-39}$$

直接计算 $\boldsymbol{R}$ 的行列式即得 $\det\boldsymbol{R}=+1$，这就证明了刚体转动都是正当转动. 全部刚体转动就构成了正当转动群，这是一个无穷多阶的连续群. 群的每个元都用 3 个参量来标记. 在这里就是用 λ、μ (ν 不是独立的，因为 $\lambda^2+\mu^2+\nu^2=1$)和 φ 来标记，其中 λ、μ 表示转轴方向，φ 表征转角.

§3.1.3 非正当转动

非正当转动 S 的行列式为 -1，即

$$\det\boldsymbol{S}=-1 \tag{3.1-40}$$

可见，非正当转动不能单独构成群，因为连续两次非正当转动的结果是一个正当转动.

非正当转动有两个相互有关的基本转动，它们就是**中心反演** I(简称反演)及镜面反射 σ(简称镜象). 中心反演 I 将位矢 $\boldsymbol{r}$ 的三个坐标全部反号，即

$$\boldsymbol{I}\boldsymbol{r}=-\boldsymbol{r} \quad 或 \quad I\begin{bmatrix}x\\y\\z\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}-x\\-y\\-z\end{bmatrix} \tag{3.1-41}$$

因此，反演的转动矩阵为

$$\boldsymbol{I}=\begin{bmatrix}-1 & 0 & 0\\ 0 & -1 & 0\\ 0 & 0 & -1\end{bmatrix} \tag{3.1-42}$$

若镜面与转轴垂直,则称为**水平镜面反射**,记作 σ_h. 以 C_2 表示绕垂直轴转动 π 角的正当转动,则有

$$\sigma_h = IC_2 = C_2 I \tag{3.1-43}$$

或

$$C_2 = I\sigma_h = \sigma_h I \tag{3.1-44}$$

可见,一个正当转动与 I(或 σ)的连续作用是一个非正当转动;反之,一个非正当转动与 I 的连续作用是一个正当转动. 因此,我们可将非正当转动 S 表示成 I 与正当转动 R 的乘积,即

$$S = IR = RI \tag{3.1-45}$$

非正当转动的并矢可表为

$$\overleftrightarrow{S} = -\boldsymbol{uu} - (\overleftrightarrow{I} - \boldsymbol{uu})\cos\varphi + \overleftrightarrow{I} \times \boldsymbol{u}\sin\varphi \tag{3.1-46}$$

非正当转动是刚体转动所不能实现的,其特点是在不改变矢量的长度和夹角的情况下,把右手坐标系变成左手坐标系. 正当转动则不改变坐标系的属性. 即若有

$$\boldsymbol{z} = \boldsymbol{x} \times \boldsymbol{y}$$

存在,则在正当转动后成为

$$R\boldsymbol{z} = R\boldsymbol{x} \times R\boldsymbol{y} \tag{3.1-47}$$

由于 $I\boldsymbol{x} = -\boldsymbol{x}$,在非正当转动后成为

$$S\boldsymbol{z} = -S\boldsymbol{x} \times S\boldsymbol{y} \tag{3.1-48}$$

注意这时矢量叉乘的定义仍是右手系中的定义,即 $\boldsymbol{a} \times \boldsymbol{b}$ 的方向是一个右手螺旋按 $\boldsymbol{a}$ 至 $\boldsymbol{b}$ 方向转动时的前进方向. 若将此定义改为左手螺旋的前进方向,则上式成为

$$S\boldsymbol{z} = S\boldsymbol{x} \times S\boldsymbol{y}$$

可见，右手系中的矢量关系经过一个非正当转动后，就成为左手系中的矢量关系.

§3.1.4 三维空间中的正交群

当全部正当转动与非正当转动一起构成一个群，这个群就称为**三维空间中的正交群**，亦称**三维转动反演群**，以 $O(3)$ 来标记. 正当转动群 $SO(3)$ 群亦称三维完全转动群. 显然，$SO(3)$ 群是 $O(3)$ 群的子群，而且是个不变子群.

反演 I 与单位元 E 可组成群. 因为 $I^2 = E$，这个群是二阶的非正当转动群，它也是 $O(3)$ 群的一个子群，而且是一个不变子群，以 C_i 来标记. 由于 I 可与任何正当转动对易，于是

$$O(3) = SO(3) \otimes C_i \tag{3.1-49}$$

这样，就可以从 $SO(3)$ 群及 C_i 群的不可约表示得到 $O(3)$ 群的不可约表示.

§3.2 完全转动群 SO(3)的不可约表示

函数变换算符 P_R (1) 与转动 $R(z,\theta)$ 相应的算符 $P_{z,\theta}$. 我们首先求出与转动 $R(z,\delta\theta)$ 相应的算符 $P_{z,\delta\theta}$，其中 $\delta\theta$ 是无限小的角度. 以 z 轴的方向余弦 $\lambda = \mu = 0$ 及 $\nu = 1$ 代入式(3.1-39)中，得 $R(z,\delta\theta)$ 的转动矩阵为

$$\boldsymbol{R}(z,\delta\theta) = \begin{bmatrix} \cos\delta\theta & -\sin\delta\theta & 0 \\ \sin\delta\theta & \cos\delta\theta & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \approx \begin{bmatrix} 1 & -\delta\theta & 0 \\ \delta\theta & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \tag{3.2-1}$$

上式利用了 $\delta\theta$ 是无限小角度的性质，所以，$\cos\delta\theta \approx 1$，$\sin\delta\theta \approx \delta\theta$. 由于 $[R(z,\delta\theta)]^{-1} = R(z,-\delta\theta)$，所以，

$$[\boldsymbol{R}(z,\delta\theta)]^{-1}=\begin{bmatrix}1 & \delta\theta & 0\\ -\delta\theta & 1 & 0\\ 0 & 0 & 1\end{bmatrix} \qquad (3.2-2)$$

将 $P_{z,\delta\theta}$作用于任意函数$\psi(\boldsymbol{r})$上，根据式(2.4-6)，得

$$\begin{aligned}P_{z,\delta\theta}\psi(\boldsymbol{r}) &= \psi(x+y\delta\theta, y-x\delta\theta, z)\\ &= \psi(x,y,z)+y\delta\theta\frac{\partial\psi}{\partial x}-x\delta\theta\frac{\partial\psi}{\partial y}\\ &= \left[1-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\delta\theta(-\mathrm{i}\hbar)\left(x\frac{\partial}{\partial y}-y\frac{\partial}{\partial x}\right)\right]\psi(x,y,z)\\ &= \left[1-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\delta\theta\hat{L}_z\right]\psi(\boldsymbol{r}) \qquad (3.2-3)\end{aligned}$$

式中 $\hat{L}_z$ 是量子力学中的轨道角动量算符$\hat{\boldsymbol{L}}$ 的 z 分量.由上式得到

$$P_{z,\delta\theta}=1-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\delta\theta\hat{L}_z \qquad (3.2-4)$$

令 $\theta=N\delta\theta$，其中 N 是一个很大的数，于是

$$P_{z,\theta}=\left(P_{z,\frac{\theta}{N}}\right)^N=\left(1-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\frac{\theta}{N}\hat{L}_z\right)^N=\mathrm{e}^{-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\theta\hat{L}_z} \qquad (3.2-5)$$

(2) 与转动 $R(\boldsymbol{\omega},\theta)$相应的算符 $P_{\boldsymbol{\omega},\theta}$. 其中 $\boldsymbol{\omega}$ 是任意轴，$R(\boldsymbol{\omega},\theta)$代表绕任意轴 $\boldsymbol{\omega}$ 转过θ 角的转动.图 3.2 示出$R(\boldsymbol{\omega},\theta)$可由三个转动来完成.首先作一个转动，使 $\boldsymbol{\omega}$ 轴与z 轴重合，然后进行绕 z 轴转过θ 角，最后把 $\boldsymbol{\omega}$ 轴转回原位置.这三个转动的总效果就是绕 $\boldsymbol{\omega}$ 轴转动θ 角.设将 z 轴

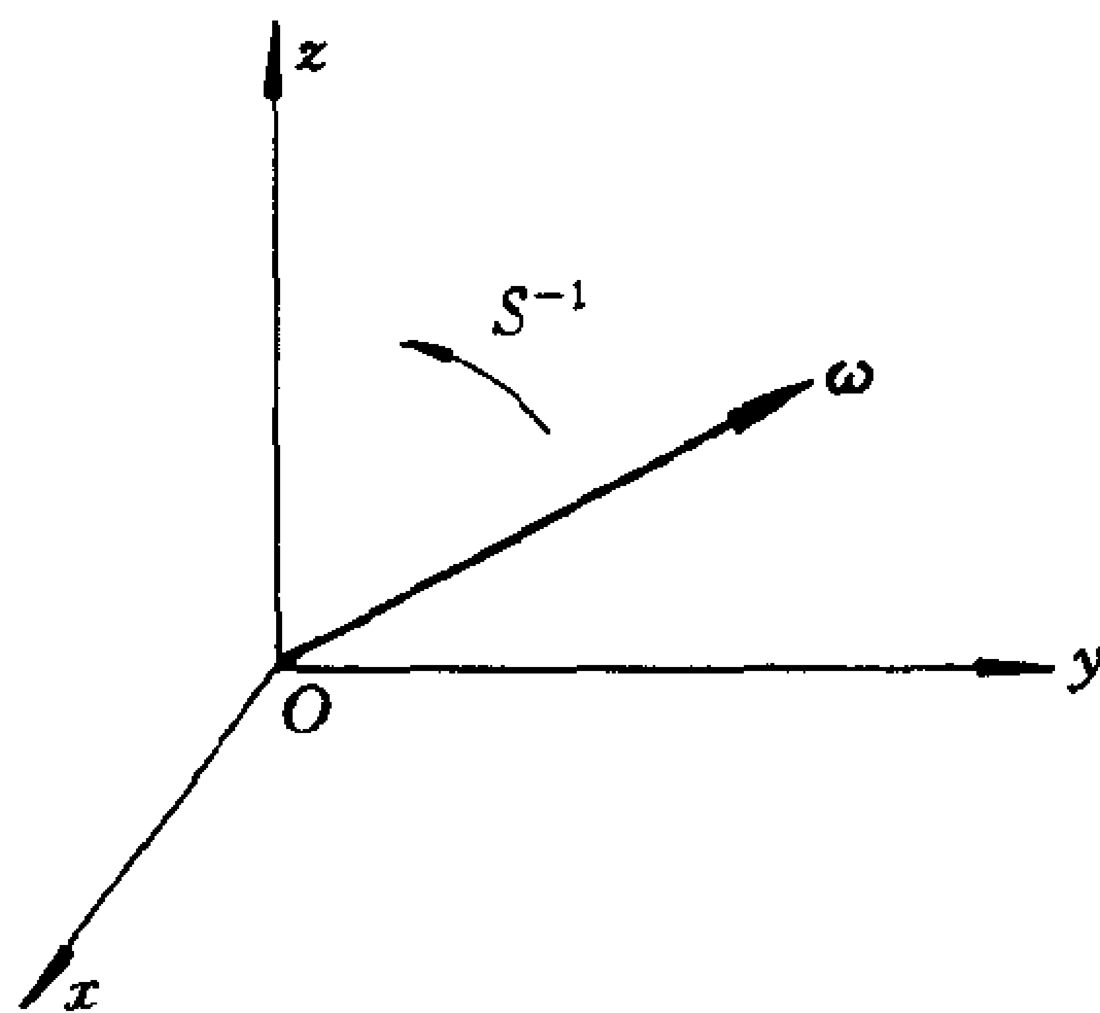


图 3.2

转向与 $\boldsymbol{\omega}$ 轴重合的转动为 S,那么 $\boldsymbol{\omega}$ 轴转向与 z 轴重合的转动就是 S^{-1}.于是,

$$R(\boldsymbol{\omega},\theta)=SR(z,\theta)S^{-1} \tag{3.2-6}$$

相应地,

$$P_{\boldsymbol{\omega},\theta}=P_S P_{z,\theta}P_{S^{-1}} \tag{3.2-7}$$

S 的矩阵应将(0,0,1)变为$(\omega_x,\omega_y,\omega_z)$,即

$$\begin{bmatrix}\omega_x\\ \omega_y\\ \omega_z\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}S_{xx} & S_{xy} & S_{xz}\\ S_{yx} & S_{yy} & S_{yz}\\ S_{zx} & S_{zy} & S_{zz}\end{bmatrix}\begin{bmatrix}0\\ 0\\ 1\end{bmatrix} \tag{3.2-8}$$

由此可得:$S_{xz}=\omega_x$,$S_{yz}=\omega_y$,$S_{zz}=\omega_z$,即

$$S_{\alpha z}=\omega_\alpha \qquad \text{其中 } \alpha=x,y,z \tag{3.2-9}$$

S 矩阵的另外六个元有一定的任意性.

现在,将式(3.2-5)代入式(3.2-7)中,得

$$\begin{aligned}P_{\boldsymbol{\omega},\theta}&=P_S\mathrm{e}^{-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\theta\hat{L}_z}P_{S^{-1}}=P_S\Big[\sum_n\frac{1}{n!}\Big(-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\theta\hat{L}_z\Big)^n\Big]P_{S^{-1}}\\&=\sum_n\frac{1}{n!}\Big[P_S\Big(-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\theta\hat{L}_z\Big)P_{S^{-1}}\Big]^n\\&=\mathrm{e}^{-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\theta[P_S\hat{L}_zP_{S^{-1}}]}\end{aligned} \tag{3.2-10}$$

现在来求 $P_S\hat{L}_zP_{S^{-1}}$ 的具体形式,为此,将它作用到任意函数 $\psi(\boldsymbol{r})$上:

$$\begin{aligned}\frac{\mathrm{i}}{\hbar}P_S\hat{L}_zP_{S^{-1}}\psi(\boldsymbol{r})&=\frac{\mathrm{i}}{\hbar}P_S\hat{L}_z\psi(S\boldsymbol{r})\\&=P_S(\boldsymbol{r}\times\boldsymbol{\nabla})_z\psi(S\boldsymbol{r})\end{aligned} \tag{3.2-11}$$

令 $\boldsymbol{r}'=S\boldsymbol{r}$.因为算符$\boldsymbol{\nabla}$与矢量一样变换,所以上式可写成

$$\frac{\mathrm{i}}{\hbar}P_S\hat{L}_zP_{S^{-1}}\psi(\boldsymbol{r})=P_S(S^{-1}\boldsymbol{r}'\times S^{-1}\boldsymbol{\nabla}')_z\psi(\boldsymbol{r}')\tag{3.2-12}$$

由于

$$\boldsymbol{S}^{-1}(\boldsymbol{r}'\times\boldsymbol{\nabla}')=\begin{pmatrix}S_{xx}^{-1} & S_{xy}^{-1} & S_{xz}^{-1}\\ S_{yx}^{-1} & S_{yy}^{-1} & S_{yz}^{-1}\\ S_{zx}^{-1} & S_{zy}^{-1} & S_{zz}^{-1}\end{pmatrix}\begin{pmatrix}(\boldsymbol{r}'\times\boldsymbol{\nabla}')_x\\ (\boldsymbol{r}'\times\boldsymbol{\nabla}')_y\\ (\boldsymbol{r}'\times\boldsymbol{\nabla}')_z\end{pmatrix}\tag{3.2-13}$$

因此,

$$\begin{aligned}[S^{-1}(\boldsymbol{r}'\times\boldsymbol{\nabla}')]_z &= S_{zx}^{-1}(\boldsymbol{r}'\times\boldsymbol{\nabla}')_x+S_{zy}^{-1}(\boldsymbol{r}'\times\boldsymbol{\nabla}')_y\\ &\quad+S_{zz}^{-1}(\boldsymbol{r}'\times\boldsymbol{\nabla}')_z\\ &=\sum_\alpha S_{z\alpha}^{-1}(\boldsymbol{r}'\times\boldsymbol{\nabla}')_\alpha\\ &=\sum_\alpha S_{\alpha z}(\boldsymbol{r}'\times\boldsymbol{\nabla}')_\alpha\end{aligned}\tag{3.2-14}$$

其中 $\alpha=x,y,z$. 将式(3.2－9)代入上式得

$$[S^{-1}(\boldsymbol{r}'\times\boldsymbol{\nabla}')]_z=\sum_\alpha\omega_\alpha(\boldsymbol{r}'\times\boldsymbol{\nabla}')_\alpha\tag{3.2-15}$$

将上式代回到式(3.2－12),得

$$\begin{aligned}\frac{\mathrm{i}}{\hbar}P_S\hat{L}_zP_{S^{-1}}\psi(\boldsymbol{r}) &= P_S\sum_\alpha\omega_\alpha(\boldsymbol{r}'\times\boldsymbol{\nabla}')_\alpha\psi(\boldsymbol{r}')\\ &=P_S\,\boldsymbol{\omega}\cdot(\boldsymbol{r}'\times\boldsymbol{\nabla}')\psi(\boldsymbol{r}')\\ &=P_S\,\boldsymbol{\omega}\cdot(S\boldsymbol{r}\times S\boldsymbol{\nabla})\psi(S\boldsymbol{r})\\ &=\boldsymbol{\omega}\cdot[S(S^{-1}\boldsymbol{r})\times S(S^{-1}\boldsymbol{\nabla})]\psi(\boldsymbol{r})\\ &=\boldsymbol{\omega}\cdot(\boldsymbol{r}\times\boldsymbol{\nabla})\psi(\boldsymbol{r})\end{aligned}\tag{3.2-16}$$

由上式得

$$\frac{\mathrm{i}}{\hbar}P_S\hat{L}_zP_{S^{-1}}=\boldsymbol{\omega}\cdot(\boldsymbol{r}\times\boldsymbol{\nabla})$$

或

$$P_S\hat{L}_z P_S^{-1}=\frac{\hbar}{\mathrm{i}}\boldsymbol{\omega}\cdot(\boldsymbol{r}\times\nabla)=\boldsymbol{\omega}\cdot\hat{\boldsymbol{L}} \qquad (3.2-17)$$

将式(3.2－17)代回到式(3.2－10),即得

$$P_{\omega,\theta}=\mathrm{e}^{-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\theta\boldsymbol{\omega}\cdot\hat{\boldsymbol{L}}} \qquad (3.2-18)$$

完全转动群的不可约表示 全部正当转动 $R(\boldsymbol{\omega},\theta)$组成了完全转动群 $SO(3)$群.这个群是一个无限的连续群,是用来描述球对称系统转动特性的群.由于群中的元总可以使任两个转轴 $\boldsymbol{\omega}$ 及 $\boldsymbol{\omega}'$重合,所以,转角相同的一切转动都成一类,这样,$SO(3)$群就有无限多个类,因而有无限多个不可约表示.在这里,我们采用两种方法来求 $SO(3)$群的不可约表示.

(1) 取球谐函数 $\mathrm{Y}_l^m(\theta,\varphi)$作为不可约表示的基函数.**球谐函数** $\mathrm{Y}_l^m(\theta,\varphi)$是角动量平方算符 $\hat{\boldsymbol{L}}^2$ 的**本征函数**,

$$\hat{\boldsymbol{L}}^2\mathrm{Y}_l^m(\theta,\varphi)=l(l+1)\hbar^2\mathrm{Y}_l^m(\theta,\varphi) \qquad (3.2-19)$$

对于一定的 l,$m=-l,-l+1,\cdots,l-1,l$,所以,本征函数的**简并度**是 $2l+1$.在量子力学中已知角动量算符 $\hat{\boldsymbol{L}}$ 与 $\hat{\boldsymbol{L}}^2$ 对易,即

$$[\hat{\boldsymbol{L}},\hat{\boldsymbol{L}}^2]=0 \qquad (3.2-20)$$

式(3.2－18)给出,$P_{\omega,\theta}=\mathrm{e}^{-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\theta\boldsymbol{\omega}\cdot\hat{\boldsymbol{L}}}$,可见,$P_{\omega,\theta}$与 $\hat{\boldsymbol{L}}^2$ 对易,即

$$[P_{\omega,\theta},\hat{\boldsymbol{L}}^2]=0,\text{或 } P_{\omega,\theta}\hat{\boldsymbol{L}}^2=\hat{\boldsymbol{L}}^2P_{\omega,\theta} \qquad (3.2-21)$$

以 $P_{\omega,\theta}$作用于式(3.2－19)的两边,得

$$P_{\omega,\theta}\hat{\boldsymbol{L}}^2\mathrm{Y}_l^m(\theta,\varphi)=l(l+1)\hbar^2P_{\omega,\theta}\mathrm{Y}_l^m(\theta,\varphi)$$

利用式(3.2－21),上式变成

$$\hat{\boldsymbol{L}}^2P_{\omega,\theta}\mathrm{Y}_l^m(\theta,\varphi)=l(l+1)\hbar^2P_{\omega,\theta}\mathrm{Y}_l^m(\theta,\varphi) \qquad (3.2-22)$$

式(3.2－22)表明,函数 $P_{\omega,\theta}\mathrm{Y}_l^m(\theta,\varphi)$也是算符 $\hat{\boldsymbol{L}}^2$ 的本征值为 $l(l+1)\hbar^2$的本征函数.已知 l 一定时的本征函数只有 $2l+1$ 个,

所以，这个新的本征函数 $P_{\omega,\theta}Y_l^m(\theta,\varphi)$必然是原来的 $2l+1$ 个本征函数的**线性叠加**，即

$$P_{\omega,\theta}Y_l^m(\theta,\varphi)=\sum_{m'}D^l(\boldsymbol{\omega},\theta)_{m'm}Y_l^{m'}(\theta,\varphi) \qquad (3.2-23)$$

其中 m'取 $-l,-l+1,\cdots,0,\cdots,l-1,l$，共 $2l+1$ 个值. 式(3.2-23)表明，$2l+1$ 个球谐函数 $Y_l^m(\theta,\varphi)$形成了 $SO(3)$群的一个 $2l+1$ 维的表示的基函数. 而且是不可约表示的基函数，因为全部 $2l+1$ 个函数都包含在变换式中. 这样求得的不可约表示，显然都是奇数维的表示. 而对于偶数维的表示，则不能从这个方法中求出.

特征标是类的函数，而绕任意轴转相同角度的操作属同一类，因此，特征标是转角的函数，只要找出这一类中一个特殊元的表示矩阵，就可以求出这一类的特征标，我们当然以取绕 z 轴转 α 角最为方便. 由于

$$R(z,\alpha)(\theta,\varphi)=(\theta,\varphi+\alpha) \qquad (3.2-24)$$

所以，

$$[R(z,\alpha)]^{-1}(\theta,\varphi)=(\theta,\varphi-\alpha) \qquad (3.2-25)$$

我们又知道

$$Y_l^m(\theta,\varphi)=P_l^m(\cos\theta)e^{im\varphi} \qquad (3.2-26)$$

用 $P_{z,\alpha}$作用于上式，得

$$\begin{aligned}P_{z,\alpha}Y_l^m(\theta,\varphi)&=Y_l^m(\theta,\varphi-\alpha)\\&=P_l^m(\cos\theta)e^{im(\varphi-\alpha)}\\&=Y_l^m(\theta,\varphi)e^{-im\alpha}\end{aligned} \qquad (3.2-27)$$

与式(3.2-23)比较，得到表示的矩阵元 $D^l(z,\alpha)_{m'm}$为

$$D^l(z,\alpha)_{m'm}=e^{-im\alpha}\delta_{m'm} \qquad (3.2-28)$$

表示矩阵为

$$
\boldsymbol{D}^{l}(z,\alpha)=\begin{bmatrix}
e^{-il\alpha} & & & & & \\
& e^{-i(l-1)\alpha} & & & 0 & \\
& & \ddots & & & \\
& & & 1 & & \\
& 0 & & & \ddots & \\
& & & & e^{i(l-1)\alpha} & \\
& & & & & e^{il\alpha}
\end{bmatrix}
\tag{3.2-29}
$$

于是,在第 l 个表示中,转角为 α 这一类的特征标 $\chi^{l}(\alpha)$ 为

$$
\begin{aligned}
\chi^{l}(\alpha) &= \sum_{m=-l}^{l} e^{-im\alpha} = e^{-il\alpha}\sum_{n=0}^{2l}(e^{i\alpha})^{n} \\
&= e^{-il\alpha}\frac{e^{i(2l+1)\alpha}-1}{e^{i\alpha}-1} = \frac{e^{i(l+1)\alpha}-e^{-il\alpha}}{e^{i\alpha}-1} \\
&= \frac{e^{i\left(l+\frac{1}{2}\right)\alpha}-e^{-i\left(l+\frac{1}{2}\right)\alpha}}{e^{i\frac{\alpha}{2}}-e^{-i\frac{\alpha}{2}}} \\
&= \frac{\sin\left(l+\frac{1}{2}\right)\alpha}{\sin\frac{\alpha}{2}}
\end{aligned}
\tag{3.2-30}
$$

这就是转角为 α 的类的特征标.

以不同 l 的球谐函数为基函数的不可约表示,是 $SO(3)$ 群的全部 $2l+1$ 维的不可约表示.但是计算起来比较繁复,而且偶数维的不可约表示还不能用此法算出.

(2) 用欧拉角表征正当转动[3].

确定一个正当转动需要三个参量,这三个参量可由确定转轴方向的两个参量(方向余弦)及转角 α 来确定.也可以用三个欧拉角 α、β、γ 来确定.欧拉角 α、β、γ 是这样定义的:

坐标系 $Oxyz$ 是固定不动的,设想另有一可转动的坐标系与转动空间固定地连在一起.在开始时,这个坐标系与固定坐标系

$Oxyz$ 重合. 首先绕 z 轴转动 α 角,可转动坐标系的各坐标轴以 x'、y'、$z'(z)$来表示(如图 3.3). 然后绕 y'轴转动 β 角,其各轴可表为 x''、$y''(y')$、z''. 最后绕 z''轴转动 γ 角. 可转动坐标系最终用 $Ox'''y'''z'''$来表示. 这样,用欧拉角来表示的任意转动就可表为:

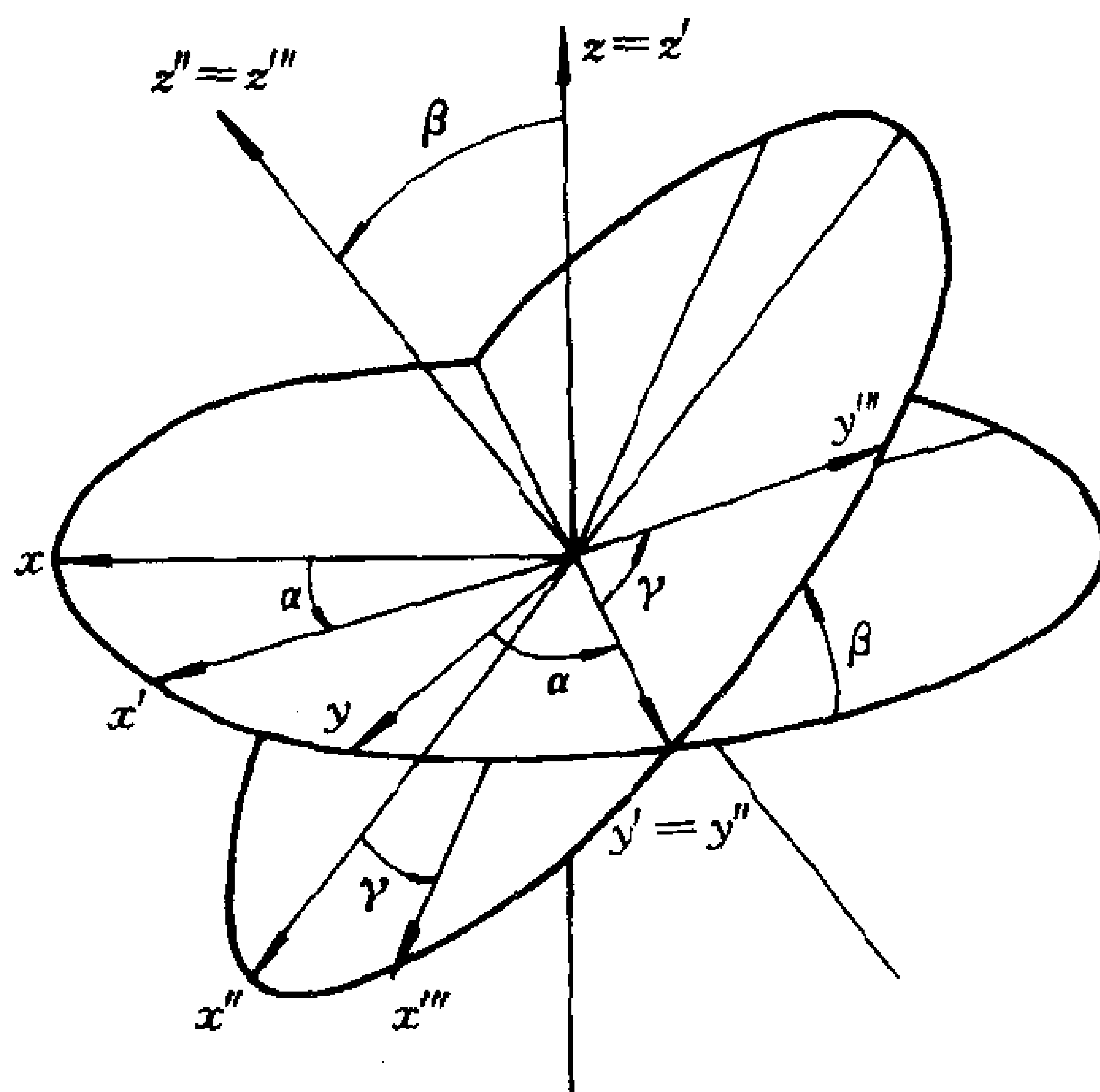


图 3.3 欧拉角 α、β 及 γ

$$R(\alpha,\beta,\gamma)=R(z'',\gamma)R(y',\beta)R(z,\alpha) \quad (3.2-31)$$

但是,这种表示方法不很方便,所以一般都将其转化为对固定坐标轴的转动,即表示为:

$$R(\alpha,\beta,\gamma)=R(z,\alpha)R(y,\beta)R(z,\gamma) \quad (3.2-32)$$

我们可以利用共轭元(类)的概念来证明上式的正确性. 因为转角相同的转动都是共轭的,所以,

$$R(y,\beta)=[R(z,\alpha)]^{-1}R(y',\beta)R(z,\alpha) \quad (3.2-33)$$

$$R(z,\gamma)=[R(z,\alpha)]^{-1}[R(y',\beta)]^{-1}R(z'',\gamma)R(y',\beta)R(z,\alpha)$$

上两转动连续作用,即得

$$R(y,\beta)R(z,\gamma)=[R(z,\alpha)]^{-1}R(y',\beta)R(z,\alpha)[R(z,\alpha)]^{-1}$$
$$[R(y',\beta)]^{-1}R(z'',\gamma)R(y',\beta)R(z,\alpha)$$
$$=[R(z,\alpha)]^{-1}R(z'',\gamma)R(y',\beta)R(z,\alpha) \tag{3.2-34}$$

以 $R(z,\alpha)$乘上式的两边得

$$R(z,\alpha)R(y,\beta)R(z,\gamma)=R(z'',\gamma)R(y',\beta)R(z,\alpha) \tag{3.2-35}$$

将式(3.2－35)代入式(3.2－31),即得式(3.2－32).利用式(3.1－39)可计算出 $R(z,\alpha)$、$R(y,\beta)$及 $R(z,\gamma)$的转动矩阵,并代入式(3.2－32)中,得

$$\boldsymbol{R}(\alpha,\beta,\gamma)=\begin{bmatrix}\cos\alpha & -\sin\alpha & 0\\ \sin\alpha & \cos\alpha & 0\\ 0 & 0 & 1\end{bmatrix}\begin{bmatrix}\cos\beta & 0 & \sin\beta\\ 0 & 1 & 0\\ -\sin\beta & 0 & \cos\beta\end{bmatrix}\begin{bmatrix}\cos\gamma & -\sin\gamma & 0\\ \sin\gamma & \cos\gamma & 0\\ 0 & 0 & 1\end{bmatrix}$$
$$=\begin{bmatrix}\cos\alpha\cos\beta\cos\gamma-\sin\alpha\sin\gamma & -\sin\gamma\cos\alpha\cos\beta-\sin\alpha\cos\gamma & \cos\alpha\cos\beta\\ \sin\alpha\cos\beta\cos\gamma+\cos\alpha\sin\gamma & -\sin\gamma\sin\alpha\cos\beta+\cos\alpha\cos\gamma & \sin\alpha\sin\beta\\ -\cos\gamma\sin\beta & \sin\beta\sin\gamma & \cos\beta\end{bmatrix} \tag{3.2-36}$$

这是 $SO(3)$群的一个三维表示,其特征标为

$$\chi(\alpha,\beta,\gamma)=\cos\alpha\cos\beta\cos\gamma-\sin\alpha\sin\gamma-\sin\gamma\sin\alpha\cos\beta$$
$$+\cos\alpha\cos\gamma+\cos\beta$$
$$=\cos\beta+\cos\alpha\cos\gamma(1+\cos\beta)-\sin\alpha\sin\gamma(1+\cos\beta)$$
$$=\cos\beta+(1+\cos\beta)(\cos\alpha\cos\gamma-\sin\alpha\sin\gamma)$$
$$=\cos\beta+(1+\cos\beta)\cos(\alpha+\gamma) \tag{3.2-37}$$

绕任意轴 $\boldsymbol{\omega}$ 转过 φ 角的转动,既可用欧拉角表示,亦可用转轴的方向余弦 λ、μ、ν 及转角 φ 来表示.两种形式的转动矩阵的行列式都是＋1,欧拉角 α、β、γ 与 λ、μ、ν 及 φ 之间的关系为:

$$\cos\frac{\varphi}{2}=\cos\frac{\beta}{2}\cos\frac{\alpha+\gamma}{2}\qquad \lambda=-\frac{\sin\frac{\beta}{2}\sin\frac{\alpha-\gamma}{2}}{\sin\frac{\varphi}{2}}$$

$$\mu=\frac{\sin\frac{\beta}{2}\cos\frac{\alpha-\gamma}{2}}{\sin\frac{\varphi}{2}}\qquad \nu=\frac{\cos\frac{\beta}{2}\sin\frac{\alpha+\gamma}{2}}{\sin\frac{\varphi}{2}}\tag{3.2-38}$$

用欧拉角表示正当转动以后,仍可以球谐函数为基函数,利用式(3.2-23)求 $SO(3)$群的第 l 个不可约表示.所不同的是,式中的 $\boldsymbol{P}_{\omega,\theta}$要用 $P_{R(\alpha,\beta,\gamma)}=P_{z,\alpha}P_{y,\beta}P_{z,\gamma}$来代替,而球谐函数则表为 $Y_l^m(\boldsymbol{r})$的形式(因为任何球谐函数都可写成$\frac{x^m y^n z^p}{r^l}$的多项式线性组合的形式[11],其中 $m+n+p=l$).不过,计算过程是十分繁复的.

§3.3 二维幺模幺正群 $SU(2)$[3]

二维幺模幺正矩阵 $\boldsymbol{u}$ 若二维矩阵 $\boldsymbol{u}=\begin{bmatrix}a & b\\ c & d\end{bmatrix}$,满足

(1) $\boldsymbol{u}^{\dagger}\boldsymbol{u}=\boldsymbol{I}_0$ $\boldsymbol{I}_0$是单位矩阵 (3.3-1)

(2) $\det\boldsymbol{u}=1$ (3.3-2)

则称矩阵 u 为**二维幺模幺正矩阵**.由式(3.3-1)及(3.3-2)知 u 的矩阵元有如下关系:

$$a=d^*\qquad b^*=-c\qquad aa^*+bb^*=1\tag{3.3-3}$$

于是,

$$\boldsymbol{u}=\begin{bmatrix}a & b\\ -b^* & a^*\end{bmatrix}\tag{3.3-4}$$

其中 $aa^*+bb^*=1$.可见,确立矩阵 $\boldsymbol{u}$ 的独立参量只有三个.

满足上面要求的 2×2 矩阵组成群.因为,

(1) 幺正矩阵相乘的结果亦为幺正矩阵，行列式为 1 的矩阵相乘后行列式仍为 1，所以满足封闭性要求.

(2) 存在单位元，$\begin{bmatrix}1 & 0\\0 & 1\end{bmatrix}$是个二维的幺模幺正矩阵.

(3) 存在逆元. 因为 $\det\boldsymbol{u} \neq 0$，$u$ 为非奇异矩阵，所以，其逆矩阵总是存在的.

(4) 矩阵之间的相乘，就是群乘，满足结合律.

因此，所有的 2×2 幺模幺正矩阵组成群，这个群就称为**二维幺模幺正群** $SU(2)$.

二维幺模幺正群与完全转动群 二维幺模幺正群的每个群元都由三个独立的参量决定，三维空间的完全转动群的每个群元也是用三个独立的参数来决定，它们之间是否存在着一定的对应关系呢?

(1) $\boldsymbol{h}$ 矩阵

(a) $\boldsymbol{h}$ 矩阵的引入. 二维矩阵 $\boldsymbol{h}$ 是迹为零的二维幺正矩阵，它是**泡利自旋矩阵**的线性组合，组合系数是 x、y、z. 已知泡利自旋矩阵是

$$\hat{\sigma}_x=\begin{bmatrix}0 & 1\\1 & 0\end{bmatrix}\quad \hat{\sigma}_y=\begin{bmatrix}0 & -\mathrm{i}\\\mathrm{i} & 0\end{bmatrix}\quad \hat{\sigma}_z=\begin{bmatrix}1 & 0\\0 & -1\end{bmatrix} \tag{3.3-5}$$

于是，

$$\begin{aligned}\boldsymbol{h}&=\begin{bmatrix}h_{11} & h_{12}\\h_{21} & h_{22}\end{bmatrix}=x\hat{\sigma}_x+y\hat{\sigma}_y+z\hat{\sigma}_z=\boldsymbol{r}\cdot\hat{\boldsymbol{\sigma}}\\&=\begin{bmatrix}z & x-\mathrm{i}y\\x+\mathrm{i}y & -z\end{bmatrix}\end{aligned} \tag{3.3-6}$$

由于 x、y、z 是实数，所以 $\boldsymbol{h}^{\dagger}=\boldsymbol{h}$，即 $\boldsymbol{h}$ 是**厄米矩阵**. 由上式得

$$x=\frac{h_{21}+h_{12}}{2},\quad y=\frac{h_{21}-h_{12}}{2i},\quad z=h_{11}=-h_{22} \tag{3.3-7}$$

(b) 用二维幺模幺正群中的一个 $\boldsymbol{u}$ 矩阵，对 $\boldsymbol{h}$ 作幺正变换，

即

$$\boldsymbol{h}'=\boldsymbol{u}\boldsymbol{h}\boldsymbol{u}^{-1}=\begin{bmatrix} z' & x'-\mathrm{i}y' \\ x'+\mathrm{i}y' & -z' \end{bmatrix}=\boldsymbol{r}'\cdot\hat{\boldsymbol{\sigma}} \tag{3.3-8}$$

由式(3.3－4)知

$$\boldsymbol{u}^{-1}=\begin{bmatrix} a^* & -b \\ b^* & a \end{bmatrix} \tag{3.3-9}$$

将式(3.3－4)、(3.3－6)及(3.3－9)代入式(3.3－8),得

$$\begin{aligned}\boldsymbol{h}'&=\begin{bmatrix} a & b \\ -b^* & a^* \end{bmatrix}\begin{bmatrix} z & x-\mathrm{i}y \\ x+\mathrm{i}y & -z \end{bmatrix}\begin{bmatrix} a^* & -b \\ b^* & a \end{bmatrix}\\ &=\begin{bmatrix}(ab^*+a^*b)x-\mathrm{i}(ab^*-a^*b)y+(aa^*-bb^*)z \\ (a^2-b^2)x-\mathrm{i}(a^2+b^2)y-2abz \\ (a^{*2}-b^{*2})x+\mathrm{i}(a^{*2}+b^{*2})y-2a^*b^*z \\ -(a^*b+ab^*)x-\mathrm{i}(a^*b-ab^*)y-(a^*a-b^*b)z\end{bmatrix}\\ &=\begin{bmatrix} h'_{11} & h'_{12} \\ h'_{21} & h'_{22} \end{bmatrix}\end{aligned} \tag{3.3-10}$$

由上式解得

$$\left.\begin{aligned} x'&=\frac{h'_{21}+h'_{12}}{2}=\frac{1}{2}(a^2+a^{*2}-b^2-b^{*2})x+\frac{\mathrm{i}}{2}(-a^2+a^{*2}\\ &\quad -b^2+b^{*2})y-(ab+a^*b^*)z \\ y'&=\frac{h'_{21}-h'_{12}}{2\mathrm{i}}=\frac{\mathrm{i}}{2}(a^2-a^{*2}+b^{*2}-b^2)x+\frac{1}{2}(a^2+a^{*2}\\ &\quad +b^2+b^{*2})y+\mathrm{i}(a^*b^*-ab)z \\ z'&=h'_{11}=-h'_{22}=(a^*b+ab^*)x+\mathrm{i}(a^*b-ab^*)y\\ &\quad +(aa^*-bb^*)z\end{aligned}\right\} \tag{3.3-11}$$

由此可见,对于每一个使矩阵 $\boldsymbol{h}$ 变为 $\boldsymbol{h}'$ 的幺模幺正矩阵 $\boldsymbol{u}$,总

存在着一个 3×3 的矩阵 $\boldsymbol{R}(\boldsymbol{u})$ 使 $\boldsymbol{r}(x,y,z)$ 变换成 $\boldsymbol{r}'(x',y',z')$，即 $\boldsymbol{r}'=\boldsymbol{R}(\boldsymbol{u})\boldsymbol{r}$. 由式(3.3－11)求得 $\boldsymbol{R}(\boldsymbol{u})$ 为

$$\boldsymbol{R}(\boldsymbol{u})=\begin{bmatrix}\frac{1}{2}(a^2+a^{*2}-b^2-b^{*2}) & -\frac{\mathrm{i}}{2}(a^2-a^{*2}+b^2-b^{*2}) & -(a^*b^*+ab)\\ \frac{\mathrm{i}}{2}(a^2-a^{*2}-b^2+b^{*2}) & \frac{1}{2}(a^2+a^{*2}+b^2+b^{*2}) & \mathrm{i}(a^*b^*-ab)\\ a^*b+ab^* & \mathrm{i}(a^*b-ab^*) & (aa^*-bb^*)\end{bmatrix} \tag{3.3-12}$$

(2) $\boldsymbol{R}(\boldsymbol{u})$ 的性质

(a) $\boldsymbol{R}(\boldsymbol{u})$ 是个实矩阵. 式(3.3－11)可改写成 $r'_i=\sum_j[R(\boldsymbol{u})]_{ij}r_j$，其中 r'_i 及 $r_j(i,j=1,2,3)$ 分别代表 x'、y'、z' 及 x、y、z，由于 r'_i 及 r_j 均为实数，所以，$[R(\boldsymbol{u})]_{ij}$ 必为实数，因此 $\boldsymbol{R}(\boldsymbol{u})$ 是个实矩阵.

(b) $\boldsymbol{R}(\boldsymbol{u})$ 是转动矩阵. 由于幺正变换不改变矩阵的行列式，所以

$$\det\boldsymbol{h}'=\det\boldsymbol{u}\cdot\det\boldsymbol{h}\cdot\det\boldsymbol{u}^{-1}=\det\boldsymbol{h} \tag{3.3-13}$$

由式(3.3－6)及(3.3－8)，得

$$\det\boldsymbol{h}=-z^2-(x+\mathrm{i}y)(x-\mathrm{i}y)=-(x^2+y^2+z^2)$$

$$\det\boldsymbol{h}'=-(x'^2+y'^2+z'^2)$$

得

$$x^2+y^2+z^2=x'^2+y'^2+z'^2 \tag{3.3-14}$$

所以 $\boldsymbol{R}(\boldsymbol{u})$ 是保长变换，因而也是保角变换的变换矩阵，因此，$\boldsymbol{R}(\boldsymbol{u})$ 是转动矩阵.

(c) $\det\boldsymbol{R}(\boldsymbol{u})=1$

式(3.1－18)表明，转动矩阵的行列式只能取＋1 或－1. 这里所有的转动矩阵 $\boldsymbol{R}(\boldsymbol{u})$，都可由于矩阵 $\boldsymbol{u}$ 的参量(a,b)连续变化

而得到. 参量为(1,0)的 $\boldsymbol{u}=\boldsymbol{I}_0$,是单位矩阵,而 $\boldsymbol{R}(\boldsymbol{I}_0)$是恒等变换,其行列式为 +1. 由于$(a,b)$是连续变化的,所以,$\boldsymbol{R}(\boldsymbol{u})$的行列式就不可能从 +1 突然跳到 −1,这样,对于所有参量(a,b),det $\boldsymbol{R}(\boldsymbol{u})$只能保持为 +1. 可见,$\boldsymbol{R}(\boldsymbol{u})$代表三维空间的正当转动.

(d) 例

例一 选择 $\boldsymbol{u}$ 是对角矩阵

$$\boldsymbol{u}=\begin{bmatrix} a & 0 \\ 0 & a^* \end{bmatrix} \quad 且\ aa^*=1$$

取 $a=\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\frac{\alpha}{2}}$,则有

$$\boldsymbol{u}_1(\alpha)=\begin{bmatrix} \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\frac{\alpha}{2}} & 0 \\ 0 & \mathrm{e}^{\mathrm{i}\frac{\alpha}{2}} \end{bmatrix}$$

这是一个幺模幺正矩阵. 对应于 $\boldsymbol{u}_1(\alpha)$存在着一个 $\boldsymbol{R}_1(\alpha)$矩阵,具体形式为

$$\boldsymbol{R}_1(\alpha)=\begin{bmatrix} \cos\alpha & -\sin\alpha & 0 \\ \sin\alpha & \cos\alpha & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

显然,这就是绕 z 轴转动 α 角的转动矩阵 $\boldsymbol{R}(z,\alpha)$. 可见,对应于一个对角的二维幺模幺正矩阵,存在着一个绕 z 轴的转动矩阵 $\boldsymbol{R}(z,\alpha)$.

例二 若选择一个实矩阵

$$\boldsymbol{u}_2(\beta)=\begin{bmatrix} \cos\frac{\beta}{2} & -\sin\frac{\beta}{2} \\ \sin\frac{\beta}{2} & \cos\frac{\beta}{2} \end{bmatrix}$$

可以验证 $\boldsymbol{u}_2(\beta)$亦是一个幺模幺正矩阵. 它对应着一个 $\boldsymbol{R}(\beta)$,其表示式为

$$\boldsymbol{R}_2(\beta)=\begin{bmatrix}\cos\beta & 0 & \sin\beta\\ 0 & 1 & 0\\ -\sin\beta & 0 & \cos\beta\end{bmatrix}$$

这是绕 y 轴转动β角的转动矩阵.可见,实的二维幺模幺正矩阵对应着绕 y 轴的一个转动$R(y,\beta)$.

(3) $SU(2)$群与 $SO(3)$群同态

若用欧拉角来表示正当转动,由式(3.2-32)得

$$R(\alpha,\beta,\gamma)=R(z,\alpha)R(y,\beta)R(z,\gamma)$$

由上面两例可知,对任意转动 $R(\alpha,\beta,\gamma)$,必存在一个二维幺模幺正矩阵 $\boldsymbol{u}(\alpha,\beta,\gamma)$,且

$$\begin{aligned}\boldsymbol{u}(\alpha,\beta,\gamma)&=\boldsymbol{u}_1(\alpha)\boldsymbol{u}_2(\beta)\boldsymbol{u}_1(\gamma)\\&=\begin{bmatrix}e^{-i\frac{\alpha+\gamma}{2}}\cos\frac{\beta}{2} & -e^{-i\frac{\alpha-\gamma}{2}}\sin\frac{\beta}{2}\\ e^{i\frac{\alpha-\gamma}{2}}\sin\frac{\beta}{2} & e^{i\frac{\alpha+\gamma}{2}}\cos\frac{\beta}{2}\end{bmatrix}\end{aligned}\qquad(3.3-15)$$

由此可见,以矩阵 $\boldsymbol{h}$ 作为媒介,二维幺模幺正群的群元与完全转动群的群元之间存在着对应的关系.具体地说,当 $\boldsymbol{uhu}^{-1}=\boldsymbol{h}'$时,相应地存在着 $R(\boldsymbol{u})\boldsymbol{r}=\boldsymbol{r}'$,从而确立起 $\boldsymbol{u}$ 与 $R(\boldsymbol{u})$的对应关系的.但是,$(-\boldsymbol{u})\boldsymbol{h}(-\boldsymbol{u}^{-1})=\boldsymbol{h}'$,亦与 $R(\boldsymbol{u})\boldsymbol{r}=\boldsymbol{r}'$相应.这表明,$\boldsymbol{u}$ 与 $-\boldsymbol{u}$ 同时与$R(\boldsymbol{u})$相对应,这是 2 对 1 的对应关系.出现这样的对应关系的原因在于:在几何学上认为绕某轴转动 α 角与转动$\alpha+2\pi$角是一样的,但对于二维幺模幺正矩阵则不同了,如绕 z 轴的转动有

$$R(z,\alpha)=R(z,\alpha+2\pi)$$

$$\boldsymbol{u}_1(\alpha+2\pi)=\begin{bmatrix}e^{-i\frac{(\alpha+2\pi)}{2}} & 0\\ 0 & e^{i\frac{(\alpha+2\pi)}{2}}\end{bmatrix}$$

$$= \begin{bmatrix} -e^{-i\frac{\alpha}{2}} & 0 \\ 0 & -e^{i\frac{\alpha}{2}} \end{bmatrix} = -\boldsymbol{u}_1(\alpha) \qquad (3.3-16)$$

这表明,$R(\alpha,\beta,\gamma)$及 $R(\alpha+2\pi,\beta,\gamma)$在 $SO(3)$群是相同的元,但却对应着 $SU(2)$群的两个不同的元(一个是另一个的负值),所以 $SU(2)$与 $SO(3)$是 2 对 1 的同态关系.

§3.4　SU(2)群的不可约表示

求 SU(2)群的表示[3]　$SU(2)$群是一个由二维幺模幺正矩阵所组成的群,显然,它本身就是群的一个表示.我们取这二维表示的基为 ξ_1、ξ_2.它们在 $SU(2)$群的群元作用下变为 ξ'_1、ξ'_2.即

$$\xi'_i = P_u \xi_i = \sum_{j=1}^{2} \xi_j u_{ji} \qquad (3.4-1)$$

将式(3.3-4)代入上式,并将它完全写出来,得

$$[\xi'_1, \xi'_2] = [\xi_1, \xi_2] \begin{bmatrix} a & b \\ -b^* & a^* \end{bmatrix}$$
$$= [a\xi_1 - b^* \xi_2, b\xi_1 + a^* \xi_2] \qquad (3.4-2)$$

为能求得 $SU(2)$群的其它表示,我们选取 ξ_1、ξ_2 的齐次单项式作为 $SU(2)$群各表示的基函数,例如:

三维:$\xi_1^2, \xi_1\xi_2, \xi_2^2$

四维:$\xi_1^3, \xi_1^2\xi_2, \xi_1\xi_2^2, \xi_2^3$

……　……　……

$n+1$ 维:$\xi_1^n, \xi_1^{n-1}\xi_2, \xi_1^{n-2}\xi_2^2, \cdots, \xi_1\xi_2^{n-1}, \xi_2^n \qquad (3.4-3)$

即基函数的一般形式为 $\xi_1^{n-a}\xi_2^a$.为了使求得的表示具有幺正性并能与完全转动群相联系,我们加入一个因子,并将齐次单项式的幂指数改写为

$$n=2j,\quad a=j-m$$

其中 $n=1,2,\cdots$是正整数,$j=\frac{1}{2},1,\frac{3}{2},2,\cdots$,且对于每一个 j,m 的取值为:$m=-j,-j+1,\cdots,j-1,j$.这样,基函数的一般形式就是

$$f_m^j(\xi_1,\xi_2)=\frac{\xi_1^{j+m}\xi_2^{j-m}}{\sqrt{(j+m)!\ (j-m)!}} \qquad (3.4-4)$$

j 是表示的编号,第 j 个表示是 $2j+1$ 维的,其 $2j+1$ 个基函数是线性无关的.我们希望通过一次计算把 $SU(2)$群的各维表示一起算出来,所以不限定 j 的具体数值.根据式(2.4-8),有

$$P_{\boldsymbol{u}}f_m^j(\xi_1,\xi_2)=\sum_{m'}f_{m'}^j(\xi_1,\xi_2)D^j(\boldsymbol{u})_{m',m} \qquad (3.4-5)$$

另一方面,

$$P_{\boldsymbol{u}}f_m^j(\xi_1,\xi_2)=f_m^j(\xi'_1,\xi'_2)=\frac{(a\xi_1-b^*\xi_2)^{j+m}(b\xi_1+a^*\xi_2)^{j-m}}{\sqrt{(j+m)!\ (j-m)!}} \qquad (3.4-6)$$

利用二项式定理

$$(x+y)^n=\sum_{r=0}^{n}\frac{n!}{r!\ (n-r)!}x^ry^{n-r} \qquad (3.4-7)$$

式(3.4-6)可表为

$$\begin{aligned}
P_{\boldsymbol{u}}f_m^j(\xi_1,\xi_2)&=\frac{(-b^*\xi_2+a\xi_1)^{j+m}(a^*\xi_2+b\xi_1)^{j-m}}{\sqrt{(j+m)!\ (j-m)!}}\\
&=\frac{1}{(j+m)!\ (j-m)!}\sum_{r=0}^{j+m}\frac{(j+m)!\ (-1)^r}{r!\ (j+m-r)!}(b^*\xi_2)^r(a\xi_1)^{j+m-r}\\
&\quad\cdot\sum_{r'=0}^{j-m}\frac{(j-m)!}{r'!\ (j-m-r')!}(a^*\xi_2)^{r'}(b\xi_1)^{j-m-r'}\\
&=\sum_{r=0}^{j+m}\sum_{r'=0}^{j-m}\frac{(-1)^r\sqrt{(j+m)!\ (j-m)!}}{r!\ (j+m-r)!\ r'!\ (j-m-r')!}
\end{aligned}$$

$$\cdot a^{j+m-r} a^{*r'} b^{j-m-r'} b^{*r} \xi_1^{2j-r-r'} \xi_2^{r+r'} \qquad (3.4-8)$$

令 $m' = j - r - r'$，于是上式变成

$$P_u f_m^j(\xi_1, \xi_2)$$
$$= \sum_{r=0}^{j+m} \sum_{m'=j-r}^{m-r} \frac{(-1)^r \sqrt{(j+m)!\,(j-m)!}}{r!\,(j+m-r)!\,(j-r-m')!\,(r-m+m')!}$$
$$\cdot a^{j+m-r} b^{*r} a^{*j-r-m'} b^{m'-m+r} \xi_1^{j+m'} \xi_2^{j-m'}$$
$$= \sum_{r=0}^{j+m} \sum_{m'=j-r}^{m-r} \frac{(-1)^r \sqrt{(j+m)!\,(j-m)!\,(j+m')!\,(j-m')!}}{r!\,(j+m-r)!\,(j-r-m')!\,(r-m+m')!}$$
$$\cdot a^{j+m-r} b^{*r} a^{*j-r-m'} b^{m'-m+r} f_{m'}^j(\xi_1, \xi_2) \qquad (3.4-9)$$

其中，

$$f_{m'}^j(\xi_1, \xi_2) = \frac{\xi_1^{j+m'} \xi_2^{j-m'}}{\sqrt{(j+m')!\,(j-m')!}} \qquad (3.4-10)$$

将式(3.4－9)右边的求和次序对调，得

$$\sum_{r=0}^{j+m} \sum_{m'=j-r}^{m-r} \rightarrow \sum_{m'=j}^{-j} \sum_{r=0}^{j+m}$$

式(3.4－9)就可写成

$$P_u f_m^j(\xi_1, \xi_2)$$
$$= \sum_{m=j}^{-j} \sum_{r=0}^{j+m} \frac{(-1)^r \sqrt{(j+m)!\,(j-m)!\,(j+m')!\,(j-m')!}}{r!\,(j+m-r)!\,(j-r-m')!\,(r-m+m')!}$$
$$\cdot a^{j+m-r} b^{*r} a^{*j-r-m'} b^{m'-m+r} f_{m'}^j(\xi_1, \xi_2) \qquad (3.4-11)$$

将式(3.4－11)与式(3.4－5)相比，即得 $SU(2)$ 群第 j 个表示矩阵的矩阵元为

$$D^j(\boldsymbol{u})_{m',m} = \sum_{r=0}^{j+m} \frac{(-1)^r \sqrt{(j+m)!\,(j-m)!\,(j+m')!\,(j-m')!}}{r!\,(j+m-r)!\,(j-r-m')!\,(r-m+m')!}$$
$$\cdot a^{j+m-r} b^{*r} a^{*j-r-m'} b^{m'-m+r} \qquad (3.4-12)$$

其中，$j=0,\frac{1}{2},1,\frac{3}{2},\cdots;m=-j,-j+1,\cdots,j-1,j$.

求和遍及所有使分母为有限值的那些 r 值，即 $r\geqslant0,r\geqslant m-m'$，$r\leqslant j+m$ 及 $r\leqslant j-m'$. 例如，当 $m'=j$ 时，只有 $r=0$ 这一项的分母是有限的（因为 $n!=\Gamma(n+1)$，所以，负整数的阶乘是无限的）. 根据式(3.4－12)，得

$$D^j(\boldsymbol{u})_{j,m}=\sqrt{\frac{(2j)!}{(j+m)!\ (j-m)!}}a^{j+m}b^{j-m}$$

又如当 $m=-j$ 时，从 $(j+m-r)!=(-r)!$ 推知，仅当 $r=0$ 时，分母才能有限，于是，

$$D^j(\boldsymbol{u})_{m',-j}=\sqrt{\frac{(2j)!}{(j+m')!\ (j-m')!}}a^{*j-m'}b^{j+m'}$$

现在计算 $j=0,j=\frac{1}{2}$ 及 $j=1$ 等数值时的 $SU(2)$ 群的表示矩阵.

(1) $j=0,m=0,r=0,\boldsymbol{D}^0(\boldsymbol{u})=\boldsymbol{I}_0$，是恒等表示.

(2) $j=\frac{1}{2}$，m 可取 $\frac{1}{2}$，$-\frac{1}{2}$ 两个值，

$$m=\frac{1}{2}\qquad f^{\frac{1}{2}}_{\frac{1}{2}}=\xi_1$$

$$m=-\frac{1}{2}\qquad f^{\frac{1}{2}}_{-\frac{1}{2}}=\xi_2$$

根据式(3.4－12)，可以得到：

$$m=\frac{1}{2},m'=\frac{1}{2}\text{时},r=0,D^{\frac{1}{2}}(\boldsymbol{u})_{\frac{1}{2},\frac{1}{2}}=a$$

$$m=-\frac{1}{2},m'=\frac{1}{2}\text{时},r=0,D^{\frac{1}{2}}(\boldsymbol{u})_{\frac{1}{2},-\frac{1}{2}}=b$$

$$m=\frac{1}{2},m'=-\frac{1}{2}\text{时},r=1,D^{\frac{1}{2}}(\boldsymbol{u})_{-\frac{1}{2},\frac{1}{2}}=-b^*$$

$$m=-\frac{1}{2},m'=-\frac{1}{2}\text{时},r=0,D^{\frac{1}{2}}(\boldsymbol{u})_{-\frac{1}{2},-\frac{1}{2}}=a^*$$

于是，

$$D^{\frac{1}{2}}(u)=\begin{bmatrix} a & b \\ -b^* & a^* \end{bmatrix}=u$$

二维表示矩阵 $D^{\frac{1}{2}}(u)$就是二维幺模幺正矩阵 u 本身.

(3) $j=1, m=1, f_1^1=\frac{1}{\sqrt{2}}\xi_1^2$

$m=0, f_0^1=\xi_1\xi_2$

$m=-1, f_{-1}^1=\frac{1}{\sqrt{2}}\xi_2^2$

这是三维表示.其表示矩阵的各矩阵元为

m' \ m	1	0	-1
1	a^2	$\sqrt{2}ab$	b^2
0	$-\sqrt{2}ab^*$	aa^*-bb^*	$\sqrt{2}a^*b$
-1	b^{*2}	$-\sqrt{2}a^*b^*$	a^{*2}

表示的性质 (1) 以 $f_m^j(\xi_1,\xi_2)$为基函数的表示是幺正表示.

证明:根据第二章第 5 节中的定理五的逆定理,只要证明

$$P_u\sum_{m=-j}^{j}|f_m^j|^2=\sum_{m=-j}^{j}|f_m^j|^2 \qquad (3.4-13)$$

成立,则 $D^j(u)$就是幺正表示.

取 f_m^j 的平方和

$$\sum_{m=-j}^{j}|f_m^j|^2=\sum_{m=-j}^{j}\frac{(\xi_1^*\xi_1)^{j+m}(\xi_2^*\xi_2)^{j-m}}{(j+m)!\ (j-m)!}$$

$$=\frac{1}{(2j)!}(|\xi_1|^2+|\xi_2|^2)^{2j} \qquad (3.4-14)$$

上式已经利用了二项式定理式(3.4－7).由于 ξ_1 及 ξ_2 是 $SU(2)$ 群的二维幺正表示的基函数,所以有

$$P_u(|\xi_1|^2+|\xi_2|^2)=|\xi_1|^2+|\xi_2|^2$$

以 P_u作用于式(3.4－14)的两边,得

$$P_u\sum_{m=-j}^{j}|f_m^j|^2=\frac{1}{(2j)!}P_u(|\xi_1|^2+|\xi_2|^2)^{2j}$$

$$=\frac{1}{(2j)!}(|\xi_1|^2+|\xi_2|^2)^{2j}=\sum_{m=-j}^{j}|f_m^j|^2$$

这就是式(3.4－13),所以,$\boldsymbol{D}^j(\boldsymbol{u})$是幺正表示.

(2) 表示 $\boldsymbol{D}^j(\boldsymbol{u})$是不可约表示. 这可利用舒尔引理来证明,即设有一矩阵 $\boldsymbol{M}$ 与全部$\boldsymbol{D}^j(\boldsymbol{u})$对易,而矩阵 $\boldsymbol{M}$ 只能是一个单位矩阵的常数倍.下面分两步来证明:

(a) $\boldsymbol{M}$ 是个对角矩阵.

取一个对角矩阵 $\boldsymbol{u}$,使 $b=b^*=0,|a|=1$.可设 $a=e^{i\frac{\alpha}{2}}$,这是一个二维幺模幺正矩阵,所以是 $SU(2)$群的元,其表示矩阵为 $\boldsymbol{D}^j(e^{i\frac{\alpha}{2}},0)$,根据求表示矩阵元的公式,要使 $D^j(e^{i\frac{\alpha}{2}},0)_{m',m}$为非零矩阵元,则只能有 $r=0$ 及 $j-m-r'=m'-m=0$,即只存在对角元

$$D^j(e^{i\frac{\alpha}{2}},0)_{m',m}=e^{im\alpha}\delta_{m'm} \tag{3.4－15}$$

既然矩阵 $\boldsymbol{M}$ 与 $SU(2)$群的全部表示对易,那么也必与矩阵 $\boldsymbol{D}^j(e^{i\frac{\alpha}{2}},0)$对易.

从 $\boldsymbol{M}\boldsymbol{D}^j(e^{i\frac{\alpha}{2}},0)=\boldsymbol{D}^j(e^{i\frac{\alpha}{2}},0)\boldsymbol{M}$ 及上式得

$$M_{mm'}(e^{im\alpha}-e^{im'\alpha})=0$$

当 $m\neq m'$时,要使上式成立,则必有 $M_{mm'}=0$.
当 $m=m'$时,$M_{mm}=M_{m'm'}\neq 0$.
所以,$\boldsymbol{M}$ 必须是个对角矩阵.

(b) $\boldsymbol{M}$ 是单位矩阵的常数倍.

现在考虑 $b \neq 0$ 的一般的幺模幺正矩阵 $\boldsymbol{u}$,其表示矩阵 $\boldsymbol{D}^j(\boldsymbol{u})$亦应与 $\boldsymbol{M}$ 对易,由于这时 $\boldsymbol{D}^j(\boldsymbol{u})$不是对角的,而 $\boldsymbol{M}$ 是对角的,所以,从 $\boldsymbol{M}\boldsymbol{D}^j(\boldsymbol{u}) = \boldsymbol{D}^j(\boldsymbol{u})\boldsymbol{M}$ 中得

$$M_{mm}D^j_{mm'}(\boldsymbol{u}) = D^j_{mm'}(\boldsymbol{u})M_{m'm'}$$

或

$$D^j_{mm'}(\boldsymbol{u})(M_{mm} - M_{m'm'}) = 0$$

由于 $D^j_{mm'}(\boldsymbol{u}) \neq 0$,所以上式成立的条件是

$$M_{mm} = M_{m'm'}$$

这表明 $\boldsymbol{M}$ 不仅是对角的,而且是单位矩阵的常数倍.这样,就证明了表示 $\boldsymbol{D}^j(\boldsymbol{u})$是不可约表示.由于 j 值不同,$\boldsymbol{D}^j(\boldsymbol{u})$的维数亦不同,所以,对于每一个 j,只对应一个 $SU(2)$群的不等价的不可约表示.

(3) $\boldsymbol{D}^j(\boldsymbol{u})$是 $SU(2)$群的不确实表示.二维幺模幺正矩阵 $\boldsymbol{u}$ 及 $-\boldsymbol{u}$ 是 $SU(2)$群的两个不同的元,由式(3.4-12)给出

$$\boldsymbol{D}^j(\boldsymbol{u}) = (-1)^{2j}\boldsymbol{D}^j(-\boldsymbol{u}) \tag{3.4-16}$$

其中 j 取 $0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, \cdots$.

当 j 取整数时,$\boldsymbol{D}^j(\boldsymbol{u}) = \boldsymbol{D}^j(-\boldsymbol{u})$ (3.4-17)

这时,$SU(2)$群的两个不同的元都对应于同一表示矩阵,可见,$\boldsymbol{D}^j(\boldsymbol{u})$不是 $SU(2)$群的确实表示.

当 j 取半奇数时,$\boldsymbol{D}^j(\boldsymbol{u}) = -\boldsymbol{D}^j(-\boldsymbol{u})$ (3.4-18)

这时,$\boldsymbol{D}^j(\boldsymbol{u})$与 $\boldsymbol{u}$ 是一一对应的.

还可以证明,所求得的表示是 $SU(2)$群全部的不可约表示.由于这要涉及连续群的特征标理论,在此不作证明[3].

表示 $\boldsymbol{D}^j(\boldsymbol{u})$的特征标[5] 首先来确定 $SU(2)$群类的结构.$SU(2)$群的元是幺模幺正矩阵.其本征值方程是

$$u\begin{bmatrix}\xi_1\\ \xi_2\end{bmatrix}=\lambda\begin{bmatrix}\xi_1\\ \xi_2\end{bmatrix}$$

本征值 λ 满足方程

$$\lambda^2-(a+a^*)\lambda+1=0$$

于是,求得 u 的两个本征值是

$$\lambda_1=\frac{\beta+\sqrt{\beta^2-4}}{2}\qquad \lambda_2=\frac{\beta-\sqrt{\beta^2-4}}{2}\tag{3.4-19}$$

式中 $\beta=a+a^*$ 是实数.

根据 $aa^*+bb^*=1$ 知,a 的实部必在 $+1$ 与 -1 之间,即 $-1\leqslant\mathrm{Re}(a)\leqslant1$,所以 $-2\leqslant\beta\leqslant2$. 当 $\beta=2$ 或 $\beta=-2$ 时,$\lambda_1=\lambda_2$. 当 $-2<\beta<2$ 时,λ_1 及 λ_2 均为复数,由式(3.4-19)知 $\lambda_2=\lambda_1^*$ 及 $\lambda_1\lambda_2=1$,所以 $|\lambda_1|=|\lambda_2|=1$. 为此可定义一个 α 值:$\cos\frac{\alpha}{2}=\frac{\beta}{2}$, $\sin\frac{\alpha}{2}=\left(1-\frac{\beta^2}{4}\right)^{1/2}$,这样,$\lambda_1$ 及 λ_2 就可表为:

$$\lambda_1=\exp\left(\mathrm{i}\,\frac{\alpha}{2}\right)\qquad \lambda_2=\exp\left(-\mathrm{i}\,\frac{\alpha}{2}\right)\tag{3.4-20}$$

其中 $-1\leqslant\cos\frac{\alpha}{2}\leqslant1$ 及 $0\leqslant\sin\frac{\alpha}{2}\leqslant1$. 由此得知,$0\leqslant\alpha\leqslant2\pi$.

由于本征值仅取决于 β——a 的实部 $\mathrm{Re}(a)$,因此,所有具有相同的 $\mathrm{Re}(a)$的 $SU(2)$群的元都有相同的本征值,因而它们是彼此共轭的. 于是,在区间$[0,2\pi]$上的每一个实的 a 值就确定了 $SU(2)$群的一个类. 而同一类元的特征标是相同的.

取 u 中的 $a=\exp\left(\mathrm{i}\,\frac{\alpha}{2}\right)$和 $b=0$ 这样一个对角矩阵 $\begin{bmatrix}\mathrm{e}^{\mathrm{i}\frac{\alpha}{2}} & 0\\ 0 & \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\frac{\alpha}{2}}\end{bmatrix}$,相应的表示 $\boldsymbol{D}^j(\mathrm{e}^{\mathrm{i}\frac{\alpha}{2}},0)$是一个对角矩阵,对角元由式(3.4-15)给出,根据特征标的定义,得

$$\chi^j(e^{i\frac{\alpha}{2}},0)=\sum_{m=-j}^{j}D^j(e^{i\frac{\alpha}{2}},0)_{m,m}$$

$$=\sum_{m=-j}^{j}e^{im\alpha}=\frac{\sin\left(j+\frac{1}{2}\right)\alpha}{\sin\left(\frac{\alpha}{2}\right)} \qquad (3.4-21)$$

式中 j 可取整数及半整数.

§3.5 双　群

双值表示[13]　既然 $SO(3)$群与 $SU(2)$群同态,我们就可以用 $SU(2)$群的不可约表示作为 $SO(3)$群的不可约表示.就是说,对于一个任意转动 $R(\alpha,\beta,\gamma)$[其矩阵由式(3.2-36)给出]必对应存在两个二维幺模幺正矩阵 $\pm\boldsymbol{u}(\alpha,\beta,\gamma)$,其中,矩阵 $\boldsymbol{u}$ 由式(3.3-15)给出.将式(3.3-15)与式(3.3-4)相比,得

$$\begin{aligned} a&=\cos\frac{\beta}{2}e^{-i\frac{\alpha+\gamma}{2}}, & b&=-\sin\frac{\beta}{2}e^{-i\frac{\alpha-\gamma}{2}} \\ a^*&=\cos\frac{\beta}{2}e^{i\frac{\alpha+\gamma}{2}}, & b^*&=-\sin\frac{\beta}{2}e^{i\frac{\alpha-\gamma}{2}} \end{aligned} \qquad (3.5-1)$$

将上列值代入式(3.4-12),即得

$$D^j(\alpha,\beta,\gamma)_{m',m}=D^j\left(\cos\frac{\beta}{2}e^{-i\frac{\alpha+\gamma}{2}},-\sin\frac{\beta}{2}e^{-i\frac{\alpha-\gamma}{2}}\right)_{m',m}$$

$$=\sum_{k=0}^{j+m}\frac{(-1)^{m'-m+k}\sqrt{(j+m)!\,(j-m)!\,(j+m')!\,(j-m')!}}{k!\,(j+m-k)!\,(j-k-m')!\,(k-m+m')!}$$

$$\cdot e^{-im'\alpha}e^{-im\gamma}\left(\cos\frac{\beta}{2}\right)^{2j+m-m'-2k}\left(\sin\frac{\beta}{2}\right)^{m'-m+2k} \qquad (3.5-2)$$

这就是 $SO(3)$群的第 j 个不可约表示的矩阵元公式.由上式可直接求得其特征标$\chi^j(\alpha,\beta,\gamma)$.但是,这样做既麻烦又没有必要.我们利用特征标是类的函数这一性质,可以很容易将χ^j 求出来.

取 $SU(2)$群中的对角元

$$u = \begin{bmatrix} e^{-i\frac{\alpha}{2}} & 0 \\ 0 & e^{i\frac{\alpha}{2}} \end{bmatrix}$$

它对应于 $SO(3)$群的元 $R(\alpha,0,0)$. 由于绕任意轴转过 α 角的转动都与$R(\alpha,0,0)$属同一类,所以,式(3.4-21)就给出了 $SO(3)$群的第 j 个不可约表示的特征标,即

$$\chi^j(\alpha) = \frac{\sin\left(j + \frac{1}{2}\right)\alpha}{\sin\left(\frac{\alpha}{2}\right)} \qquad (3.5-3)$$

上式与式(3.2-30)相似,所不同的是,这里的 j 可以取整数及半整数,而在式(3.2-30)中,l 只能取整数.

由式(3.4-16)、(3.4-17)及(3.4-18)知:当 j 取整数时,$\boldsymbol{D}^j(\boldsymbol{u}) = \boldsymbol{D}^j(-\boldsymbol{u})$. 所以,$R(\alpha,\beta,\gamma)$虽同时对应着两个二维幺模幺正矩阵 $\pm\boldsymbol{u}(\alpha,\beta,\gamma)$,但却只对应着一个表示矩阵 $\boldsymbol{D}^j(\alpha,\beta,\gamma)$;当 j 取半整数时,由于 $\boldsymbol{D}^j(\boldsymbol{u}) = -\boldsymbol{D}^j(-\boldsymbol{u})$,所以,$R(\alpha,\beta,\gamma)$同时对应着两个表示矩阵 $\pm\boldsymbol{D}^j(\alpha,\beta,\gamma)$. 这种表示就称作 $SO(3)$群的**双值表示**. 双值表示有时会带来不便,例如,当 j 取半整数时,$SO(3)$群中任两元连乘的表示矩阵就会出现正、负号不确定的问题. 即

$$\boldsymbol{D}^j(\boldsymbol{R})\boldsymbol{D}^j(\boldsymbol{S}) = \pm\boldsymbol{D}^j(\boldsymbol{RS}) \qquad (3.5-4)$$

为了避免这种问题的出现,可将 $SO(3)$群的群元数扩大一倍,使每一个元 $R(\alpha,\beta,\gamma)$只与一个幺正矩阵 $\boldsymbol{u}(\alpha,\beta,\gamma)$对应. 本章第3节已指出,$SU(2)$与 $SU(3)$的2对1的同态关系是由于 $R(\alpha,\beta,\gamma) = R(\alpha+2\pi,\beta,\gamma)$引起的. 所以,当我们认为 $R(\alpha,\beta,\gamma)$和 $R(\alpha+2\pi,\beta,\gamma)$是两个不同的元时,每一个转动就只与一个矩阵 $\boldsymbol{u}$ 对应了. 具体的做法是:

(1) 定义一个新的元 $\bar{E}$ 为绕某轴(例如 z 轴)转 2π 角的转

动.单位元 $E=\bar{E}\bar{E}$ 是绕某轴转过 4π 角的转动.

(2) 将 $SO(3)$群的每一个元都与 $\bar{E}$ 作群乘,得到 g 个新群元,其中 g 为 $SO(3)$群的阶.

(3) 将 g 个新群元与 $SO(3)$群原有的 g 个群元放在一起,可以证明,这 $2g$ 个群元组成一个群,这个群称作 $SO(3)$群的**双群**(亦有称为**复盖群**的),记作 $SO^{D}(3)$.

显然,双群 $SO^{D}(3)$的群元数为 $SO(3)$群的两倍,它与 $SU(2)$群同构,因此,不论 j 取整数还是半整数,表示 $D^{j}(\alpha,\beta,\gamma)$都是这个群的单值表示.值得指出的是,虽然 $SO^{D}(3)$群包含了 $SO(3)$群的全部群元,但 $SO(3)$群却不是 $SO^{D}(3)$群的子群.因为在 $SO^{D}(3)$群的群乘定义下,$SO(3)$群的群元的集合不具有封闭性.

旋量波函数 从上面看到,由于我们认为 $R(\alpha,\beta,\gamma)$和 $R(\alpha+2\pi,\beta,\gamma)$在数学上是不同的,从而导致双群的产生,那么,双群是否与物理系统的某些性质有关呢?

在量子力学中已经知道,电子具有自旋角动量,它在 z 方向上的投影只有 $\pm\hbar/2$ 两个值.自旋角动量算符 $\hat{\boldsymbol{S}}$ 为

$$\hat{\boldsymbol{S}}=\frac{\hbar}{2}\hat{\boldsymbol{\sigma}} \tag{3.5-5}$$

其中 $\hat{\boldsymbol{\sigma}}=(\hat{\boldsymbol{\sigma}}_x,\hat{\boldsymbol{\sigma}}_y,\hat{\boldsymbol{\sigma}}_z)$,它满足

$$\sigma_\alpha^2=1,\quad \alpha=x,y,z \tag{3.5-6}$$

$\hat{\boldsymbol{S}}$ 的分量 $\hat{S}_x,\hat{S}_y$ 及 $\hat{S}_z$ 的对易关系与轨道角动量的相同,即

$$[\hat{S}_x,\hat{S}_y]=\mathrm{i}\hbar\hat{S}_z \tag{3.5-7}$$

x、y、z 轮换.在讨论单电子问题时,系统的总角动量算符 $\hat{\boldsymbol{J}}$ 就应是轨道角动量算符 $\hat{\boldsymbol{L}}$ 和自旋角动量算符 $\hat{\boldsymbol{S}}$ 的矢量和,即

$$\hat{\boldsymbol{J}}=\hat{\boldsymbol{L}}+\hat{\boldsymbol{S}} \tag{3.5-8}$$

$\hat{\boldsymbol{J}}^2$ 与 $\hat{\boldsymbol{J}}_z$ 有共同的本征函数 ψ_{jm}

$$\hat{\boldsymbol{J}}^2 \psi_{jm} = j(j+1)\hbar^2 \psi_{jm} \tag{3.5-9}$$

$$\hat{J}_z \psi_{jm} = m\hbar\psi_{jm} \tag{3.5-10}$$

其中 $j=0,\frac{1}{2},1,\frac{3}{2},2,\cdots; m=-j,-j+1,\cdots,j-1,j$.

ψ_{jm}是电子的波函数,它同时描述电子的位置及自旋状态,所以,

$$\psi_{jm} = \psi_{jm}(x,y,z,\hat{S}_z,t) \tag{3.5-11}$$

由于 $\hat{S}_z$ 只能取两个分立值,所以,实际上 ψ_{jm}可写成两个波函数

$$\psi_{jm}\left(x,y,z,\frac{\hbar}{2},t\right) \tag{3.5-12}$$

$$\psi_{jm}\left(x,y,z,-\frac{\hbar}{2},t\right) \tag{3.5-13}$$

由式(3.5-5)知,自旋算符矩阵是二行二列的,所以,要求波函数是二行一列的矩阵,这样就有

$$\psi_{jm} = \begin{bmatrix} \psi_1\left(x,y,z,\frac{\hbar}{2},t\right) \\ \psi_2\left(x,y,z,-\frac{\hbar}{2},t\right) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \psi_+(\boldsymbol{r},t) \\ \psi_-(\boldsymbol{r},t) \end{bmatrix} = \psi_{jm}(\boldsymbol{r},t) \tag{3.5-14}$$

波函数 ψ_{jm}就称为**旋量波函数**.

当发生一个任意转动 $R(\boldsymbol{\omega},\theta)$时,假定相应的 $P_{\boldsymbol{R}}$为

$$P_{\boldsymbol{\omega},\theta} = e^{-\frac{i}{\hbar}\theta\boldsymbol{\omega}\cdot\hat{\boldsymbol{J}}} \tag{3.5-15}$$

利用式(2.4-8),得

$$P_{\boldsymbol{\omega},\theta}\psi_{jm}(\boldsymbol{r}) = \sum_{m'} \psi_{jm'}(\boldsymbol{r}) D^j(\boldsymbol{\omega},\theta)_{m',m} \tag{3.5-16}$$

其中 $\boldsymbol{D}^j(\boldsymbol{\omega},\theta)$就是完全转动群的表示矩阵,$\psi_{jm'}(\boldsymbol{r})$则为该表示的基.

现在讨论绕 z 轴转 α 角的转动. 由式(3.5－15)得

$$P_{z,\alpha}\psi_{jm}(\boldsymbol{r}) = \mathrm{e}^{-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\alpha\hat{J}_z}\psi_{jm}(\boldsymbol{r})$$

由式(3.5－10),上式变为

$$P_{z,\alpha}\psi_{jm}(\boldsymbol{r}) = \mathrm{e}^{-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\alpha m\hbar}\psi_{jm}(\boldsymbol{r}) = \mathrm{e}^{-\mathrm{i}m\alpha}\psi_{jm}(\boldsymbol{r}) \quad (3.5-17)$$

令 $\alpha = 2\pi$,当 j 为整数时,m 亦为整数,则从上式得到

$$P_{z,2\pi}\psi_{jm}(\boldsymbol{r}) = \mathrm{e}^{-\mathrm{i}m2\pi}\psi_{jm}(\boldsymbol{r}) = \psi_{jm}(\boldsymbol{r}) \quad (3.5-18)$$

当 j 为半奇数时,m 亦是半奇数,令 $m = \frac{k}{2}$,k 是奇数,于是,

$$P_{z,2\pi}\psi_{jm}(\boldsymbol{r}) = \mathrm{e}^{-\mathrm{i}k\pi}\psi_{jm}(\boldsymbol{r}) = -\psi_{jm}(\boldsymbol{r}) \quad (3.5-19)$$

式(3.5－18)的结果,与不考虑自旋时的结果相同,即系统经受一个 2π 角的转动后,仍回复到原来的状态,所以,转动前后的波函数是一样的. 但当 j 为半奇数时,情况就不同了. 式(3.5－19)表明,经过 2π 角的转动后,系统的状态并不回复到原来的状态,而是差一个负号,只有转动 4π 角,系统才回复到原来的状态. 这就是具有半奇数自旋角动量的粒子的旋量波函数的特性. 也正是双群所要描述的物理特性. 因此,在考虑具有半奇数自旋的系统的对称性时,必须用双群.

习　题

1. 试证明:若有 $x'_i = \sum_j R_{ij}x_j$,则有 $\frac{\partial}{\partial x'_i} = \sum_j R_{ij}\frac{\partial}{\partial x_j}$

2. 利用式(3.1－39)分别算出绕 x、y、z 轴转动 φ 角的转动矩阵.

3. 试求绕[111]轴按逆时针方向转动 $\frac{2\pi}{3}$ 角的转动矩阵.

4. 试证明垂直于某轴的面上的镜象操作的并矢 $\overleftrightarrow{\sigma}$ 为

$$\overleftrightarrow{\sigma} = \overleftrightarrow{I} - 2\boldsymbol{uu}$$

其中,$\boldsymbol{u}$ 是沿该轴的单位矢量.

5. 试以 $l=1$ 的球谐函数为基函数，求出完全转动群的不可约表示 $\boldsymbol{D}^1(\alpha,\beta,\gamma)$.

6. 求 $j=1$ 时，$SU(2)$群的表示矩阵 $\boldsymbol{D}^1(\boldsymbol{u})$，并以 $\boldsymbol{u}(\alpha,\beta,\gamma)$的参数代入，然后将结果与上题中的 $\boldsymbol{D}^1(\alpha,\beta,\gamma)$相比.

7. $l=$整数时，证明 $\boldsymbol{D}^l(0,0,\gamma)$是对角矩阵.

8. 试求$\chi^{\frac{1}{2}}(\alpha,\beta,\gamma)$和$\chi^1(\alpha,\beta,\gamma)$.

第四章

点群及其应用

§4.1 点　　群

点群是正交群 $O(3)$的离散子群. **离散群** G 是指这个群对三维空间中的任意矢量 $\boldsymbol{x}$ 作用后,得到点集

$$Gx = \{ \boldsymbol{y} = A\boldsymbol{x}, A \in G \}$$

并使空间的每一个有界子集中只包含这个点集的有限个点. 在点群的全部正交变换下三维空间至少有一点是不动的,所以,点群不包括平移(等距离变换),点群是有限的离散群.

如果一个系统在某一正交变换下不变(即与自身重合),那么这个变换就是系统的一个对称操作. 一个系统拥有的对称操作越多,表明它的对称性越高. 一个系统的全部对称操作组成的群是点群,称为这个系统的对称性群. 乍看起来,点群好像会有很多,其实不然. 下面就来找出全部可能的点群.

正当转动点群　由于正当转动与非正当转动是一一对应的,所以可先从正当转动出发,找出全部可能的**正当转动点群**,然后适当地配上非正当转动,就可以找到全部可能的点群.

正当转动点群的群元都是一些绕某轴转动 $\varphi = \dfrac{2\pi}{m}$角的操作(记作 c_m),而且同样的操作连续实行 m 次的话,系统应与最初情况一样,即 $c_m^m = E$. 因此, m 是大于等于 1 的整数. 相应于 c_m 的转动轴则称为 m **度轴**. 如果能够知道在三维空间中能有几种 m 度

轴，而且这些 m 度轴是如何配置组成正当转动点群的，那么，正当转动点群的数目也就可以知道了．这种设想可以用下面的方法来实现．

以坐标原点为球心画一个单位半径的球．如果存在一个 m 度轴的话，那么这个轴就必与球面交于两点 P 及 P'．当绕这 m 度轴转动时，球面上的点将移至球面上的其它位置（如从 $Q \to Q'$），但 P 与 P' 却保持不动，这种点称为**极点**．若转轴是一个 m 度轴，则极点就称为 **m 重极点**．绕 m 度轴转动的操作是 $c_m, c_m^2, \cdots, c_m^m = E$，这些操作构成了一个循环群 C_m，它是点群 G 的一个子群．可见子群 C_m 的每个群元都保持 m 重极点 P、P' 不动．如果点群 G 不是子群 C_m 本身，那么，必然存在某些群元 $R_j \in G$ 而不属 C_m．R_j 也是一个转动操作，其作用是使 m 重极点从 P 移动到 P_j（P' 移动到 P'_j）处，P_j（P'_j）点同样也是 m 重极点，因为 $R_j^{-1} c_m R_j$ 表示由于 R_j 的作用，m 度轴 PP' 移至 $P_jP'_j$，转动 $\varphi_m = \dfrac{2\pi}{m}$ 角后又将 $P_jP'_j$ 轴转回 PP' 处．可见 $P_jP'_j$ 轴是与 PP' 轴等价的 m 度轴（c_m、$R_j^{-1} c_m R_j$ 是共轭元），而 P_j（P'_j）则与 P（P'）一样是个 m 重极点．由群 G 中的操作（如 $R_1, R_2, \cdots, R_\nu$）联系起来的极点的集合 $\{P_1, P_2, \cdots, P_\nu\}$ 称为一个**极点星**，用 (m, ν) 来标记．其中 m 是转动的度数，ν 是极点的个数．P 点和 P' 点有时属于同一组星，有时由于群中没有把 P 点变到 P' 点的操作而分属不同的星．极点星中的极点数 ν 就是点群 G 按子群 C_m 作陪集分解时陪集代表元的数目．因为陪集代表元 $R_j \in G$ 不属于 C_m，可将极点 P 移至 P'．若点群 G 还包含有另外的 m' 度轴，则 G 亦可按子群 $C_{m'}$ 的陪集分解而得到另一组 m' 重极点的极点星 (m', ν')．设点群共有 λ 组极点星，则共有 $\sum\limits_{i=1}^{\lambda} \nu_i (m_i - 1)$ 个极点．由于点群 G 的阶为 g，除单位元外，$(g-1)$ 个群元中的每一个都有两个极点，所以群 G 应有 $2(g-1)$ 个极点．于是

$$\sum_{i=1}^{\lambda} \nu_i(m_i - 1) = 2(g-1) \tag{4.1-1}$$

由点群 G 按子群 C_{m_i} 的陪集分解：

$$G = C_{m_i} + R'_2 C_{m_i} + \cdots + R'_{\nu_i} C_{m_i}$$

得

$$\nu_i m_i = g \tag{4.1-2}$$

其中 g 为群 G 的阶，将上式代入式(4.1－1)，即得

$$\sum_{i=1}^{\lambda} \left(1 - \frac{1}{m_i}\right) = 2\left(1 - \frac{1}{g}\right) \tag{4.1-3}$$

因为除去恒等操作自身组成群 C_1 外，g 与 m_i 都应是大于 2 的整数. 所以，式(4.1－3)右边满足不等式

$$1 \leqslant 2\left(1 - \frac{1}{g}\right) < 2 \tag{4.1-4}$$

因此，式(4.1－3)的左边也满足不等式

$$1 \leqslant \sum_{i=1}^{\lambda} \left(1 - \frac{1}{m_i}\right) < 2 \tag{4.1-5}$$

这样，对 λ 就有了限制，具体分析表明 λ 只能取 2 和 3. 所以点群只能有两组或三组极点星. 现在分别讨论 λ 取不同值时，极点星内可能的极点数.

(1) $\lambda = 2$ 时，式(4.1－3)可写成

$$\sum_{i=1}^{2} \left(1 - \frac{1}{m_i}\right) = 2\left(1 - \frac{1}{g}\right)$$

即

$$\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} = \frac{2}{g} \tag{4.1-6}$$

将 $m_i\nu_i = g$ 代入上式，得

$$\nu_1 + \nu_2 = 2 \qquad (4.1-7)$$

由于 ν_1、ν_2 都是正整数，它们满足上式的唯一可能是

$$\nu_1 = \nu_2 = 1 \qquad (4.1-8)$$

取 $g = n > 2$，由式(4.1－2)及式(4.1－8)得 $m_1 = m_2 = n$. 于是我们得到两个极点星：$(n,1)$及$(n,1)$. 这两个星都只包含一个 n 重极点，所以分别对应于极点 P 及 P'. 含有这两个极点星的群就是循环群 C_n.

(2) $\lambda = 3$ 时，式(4.1－3)可写成

$$\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} + \frac{1}{m_3} = 1 + \frac{2}{g} \qquad (4.1-9)$$

令 $m_1 \leqslant m_2 \leqslant m_3$，$m_1$ 的值只能取 2，否则上式中的 g 将成为无限或为负值. 例如，$m_1 = 3$，则 $m_2 = m_3 = 3$. 这就得到$\frac{1}{3} + \frac{1}{3} + \frac{1}{3} = 1 + \frac{2}{g}$，即 $1 = 1 + \frac{2}{g}$，此式成立的条件是 $g \to \infty$，但对于点群，g 只能是有限的. $m_1 = 4$，g 将为负数. 令 $m_1 = 2$，则有

$$\frac{1}{m_2} + \frac{1}{m_3} = \frac{1}{2} + \frac{2}{g} \qquad (4.1-10)$$

m_2 不能大于 4，否则 g 又将成为负数，因此 m_2 只能取 2、3 两个值.

$m_2 = 2$，上式成为$\frac{1}{m_3} = \frac{2}{g}$. 所以，

$$g = 2m_3 \qquad (4.1-11)$$

取 $m_3 = n > 2$，于是，

$$g = 2n \qquad (4.1-12)$$

因为 $m_1=m_2=2$ 及 $m_1\nu_1=m_2\nu_2=g=2n$，所以

$$\nu_1=\nu_2=n \tag{4.1-13}$$

又因 $m_3=n$，$m_3\nu_3=n\nu_3=2n$，所以

$$\nu_3=2 \tag{4.1-14}$$

于是，我们得到这种情况下的三个极点星：

$$(2,n),(2,n),(n,2)$$

这种群有两个 n 重极点；有 $2n$ 个 2 重极点，分属于两个极点星. 这种群称为 D_n 群.

$m_2=3$，由式(4.1-10)得

$$\frac{1}{m_3}=\frac{1}{6}+\frac{2}{g} \tag{4.1-15}$$

满足此式的 m_3 不能等于或大于 6，因而 m_3 只能取 3、4、5.

取 $m_3=3$，由式(4.1-15)得 $g=12$. 而由 $m_1=2$ 及 $m_1\nu_1=12$，得 $\nu_1=6$；$m_2=3$ 及 $m_2\nu_2=12$，得 $\nu_2=4$；$m_3=3$ 及 $m_3\nu_3=12$，得 $\nu_3=4$. 因此这个 12 阶的群，共有三个极点星(2,6)，(3,4)，(3,4). 即这个群有三个 2 度轴及四个 3 度轴，这个群称为 T 群.

取 $m_3=4$，得 $g=24$ 及三个极点星(2,12)，(3,8)和(4,6). 这个群称为 O 群.

取 $m_3=5$，得 $g=60$ 及三个极点星(2,30)，(3,20)和(5,12). 这个群称为 P 群.

表 4.1 列出了由正当转动组成的全部可能的点群，这些群都是有限群.

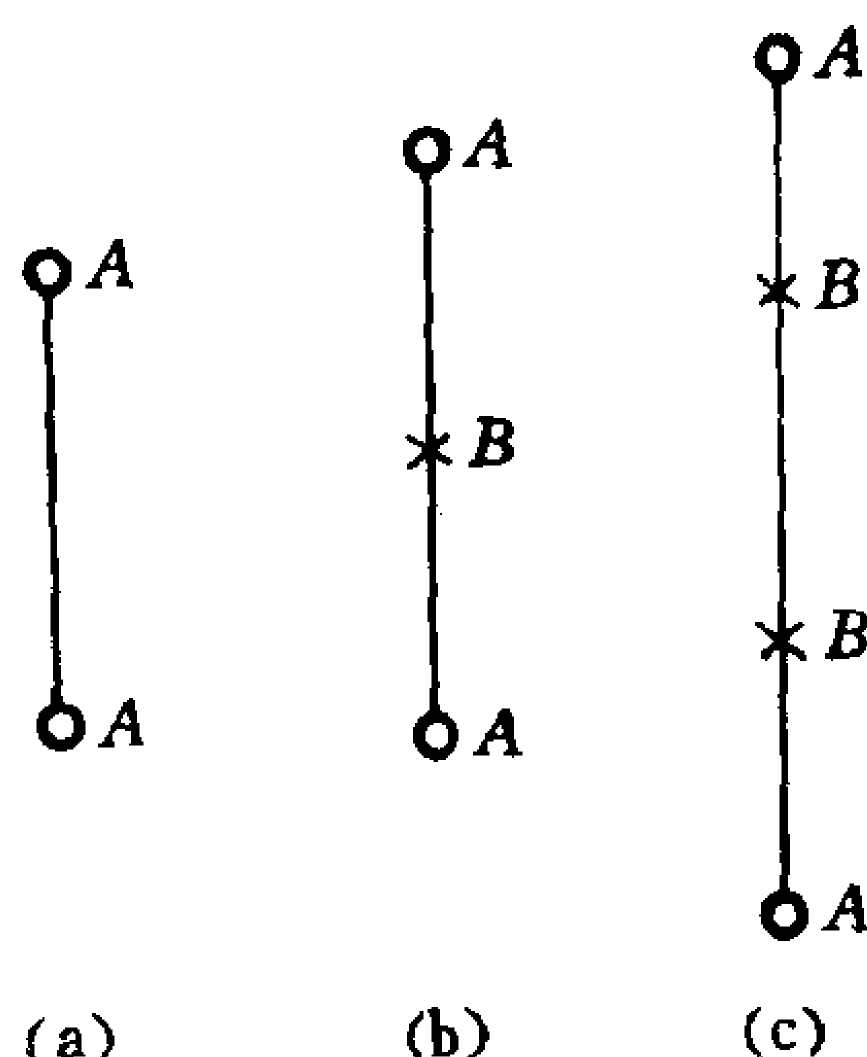
点群的种类　表 4.1 列出了全部正当转动点群，这些群亦称**第一类点群**. 若加上非正当转动，则群中每个元 R 就构成一个新群元 $\sigma_h R$ 或 IR(二者之中取其一)，这种群元数为相应的正当转动点群群元数的两倍，这些群就是 C_{nh}，D_{nh}，T_h，O_h 和 P_h. 这些含有非正当转动的群称为**第二类点群**. 第一类点群和第二类点群就构成了全部点群.

表 4.1　全部可能的正当转动点群

星数	群的阶 g		星(m_i,ν_i) $i=1$	$i=2$	$i=3$	转动的种类和数目	群　名
2	n		$(n,1)$	$(n,1)$		$1c_n$	轴转动群 C_n
3	$2n$	$n=2k$	$(2,n)$	$(2,n)$	$(n,2)$	$1c_n, kc'_2, kc''_2$	二面体群 D_n
		$n=2k+1$	$(2,n)$	$(2,n)$	$(n,2)$	$1c_n, nc'_2$	
	12		$(2,6)$	$(3,4)$	$(3,4)$	$3c_2,4c_3$	四面体群 T
	24		$(2,12)$	$(3,8)$	$(4,6)$	$3c'_2,4c_3,3c_4$	八面体群 O
	60		$(2,30)$	$(3,20)$	$(5,12)$	$15c_2,10c_3,6c_5$	二十面体群 P

由于晶体具有平移不变性，所以，转角 $\varphi=\frac{2\pi}{n}$ 要受到严格的限制，以后将证明，n 只能取 1,2,3,4 及 6 等值. 因此晶体点群统共只有 32 种.

多原子分子亦可以具有晶体点群的对称性. 但分子不具有平移对称性，所以，还可具有晶体点群以外的对称性群. 如可具有 5 度转轴及 n 为正整数或无限大的转轴，其中最常遇到的是下面两类分子点群[5].



(a) 类分子为 H_2、O_2、Cl_2 等
(b) 类分子为 CO_2
(c) 类分子为 C_2H_2

图 4.1

(1) C_∞ 及 $C_{\infty v}$. 线性分子如 LiH、NH 及 CO 等，都具有以原子联线为轴的完全转动对称性，以群 C_∞ 来标记.

当一个系统具有轴转动对称性时，也必同时具有 σ_v 的对称性. σ_v 表示包含转轴的垂直镜面上的反射. 包含了轴转动及垂直镜面的群用 $C_{\infty v}$ 来标记.

(2) $D_{\infty h}$　如图 4.1 所示的几种线性分子，A、B 表示不同的原子，而且距离 $AB=BA$. 显然这些分子除了具有以原子联线为

轴的转动对称性及 σ_v外,还具有垂直于转轴的**水平镜面**反射 σ_h 的对称性以及垂直原子联线的二度转动 c'_2,这种分子点群用 $D_{\infty h}$ 来标记.

§4.2 晶体点群的对称操作及对称元素

对称操作 晶体点群所包含的对称操作就是正当转动与非正当转动,通常用下述四种操作表示出来:

(1) 绕过原点的轴转动 $\varphi=\frac{2\pi}{n}$角,记作 c_n,其中 n 取 1,2,3,4 及 6 五个值. $c_n^n=E$.

(2) 在包含了原点的平面上的镜面反射,记作 σ. 如果镜面是与主轴垂直的水平镜面则记作 σ_h;若镜面是包含了转轴的垂直镜面则记作 σ_v;若镜面包含转轴并平分两个垂直于该转轴的二度轴的夹角则记作 σ_d,显然,σ_d是 σ_v的一种特殊情况. $\sigma^2=E$.

(3) 使任意位矢 $\boldsymbol{r}$ 变为 $-\boldsymbol{r}$ 的中心反演 I,且 $I^2=E$, $I=\sigma_h c_2$.

(4) 旋转反射操作 s_n,这是一个复合操作,是由绕轴转动 $\varphi=\frac{2\pi}{n}$角后跟着在垂直于转轴的水平面上反射,即

$$s_n=\sigma_h c_n=c_n\sigma_h \tag{4.2-1}$$

可见

$$I=s_2 \tag{4.2-2}$$

$$(s_n)^n=c_n^n(\sigma_h)^n=(\sigma_h)^n \tag{4.2-3}$$

若 n 为偶数,则因$(\sigma_h)^n=E$,所以,$(s_n)^n=E$. 若 n 为奇数,则因$(\sigma_h)^n=\sigma_h$,所以,$(s_n)^n=\sigma_h$. 这表明,若 s_n 是某一系统的对称操

作，且 n 为奇数，那么，这个系统同时必具有两个单独存在的对称操作 c_n 及 σ_h.

对称操作之间的关系[3]

(1) 绕相同轴的两个转动 c_m 及 c_n 的乘积仍为绕同一轴的转动 c_l，即 $c_m c_n = c_l$.

(2) 若两个镜面 A 及 B 的夹角为 φ_{AB}，那么，分别在这两个平面上作镜象的两个操作的乘积是一个绕两平面交线转动 $2\varphi_{AB}$ 的操作. 即

$$\sigma_B \sigma_A = c(2\varphi_{AB}) \tag{4.2-4}$$

我们可以用两种方法证明上式. 首先用直观的几何方法. 图 4.2 示出平面 A 与 B 均垂直于纸面，其交线与纸面交于 O 点，空间中某物 1 在平面 A 的镜象为 2，而 2 在平面 B 中的镜象为 3，即在 A、B 平面作镜象后，由 1 变到 3. 由图 4.2 看出，这相当于绕 A、B 平面的交线转过一个角度 $\theta = 2(\alpha + \beta)$，而 $\varphi_{AB} = \alpha + \beta$，所以(4.2-4)得证.

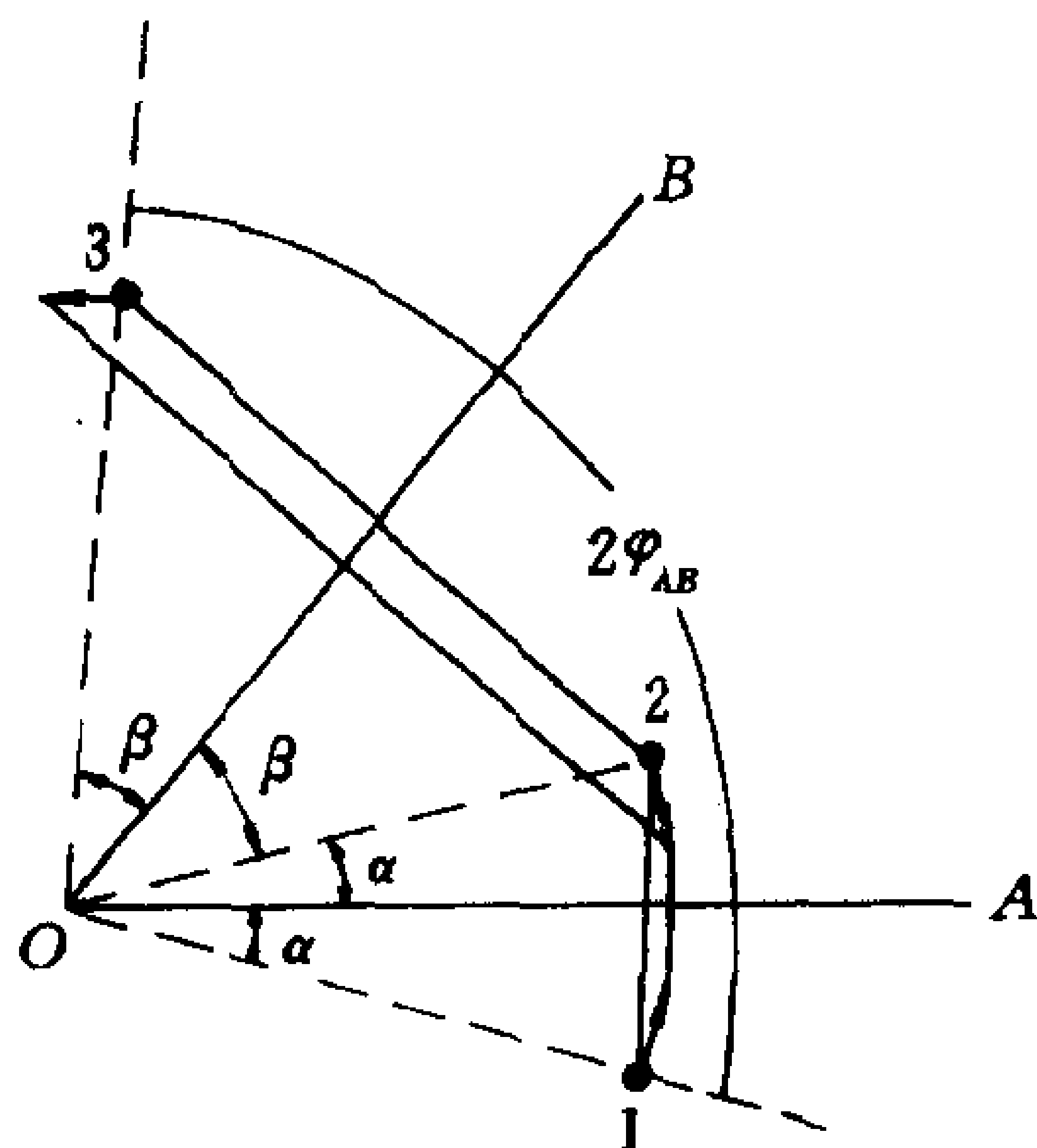


图 4.2

其次，我们可以利用第三章给出的正当转动与非正当转动的并矢式(3.1-35)及(3.1-46)来证明上面的结论.

由式(3.1-46)得到，垂直于某轴的平面上的镜象的并矢为

$$\overleftrightarrow{\sigma} = \overleftrightarrow{I} - 2\boldsymbol{uu} \tag{4.2-5}$$

其中 $\boldsymbol{u}$ 是沿该轴的单位矢量，也即平面的法线方向上的单位矢

量.取坐标系的 z 轴垂直于纸面,x 轴垂直于 A 平面,这样,平面 A 及 B 的法线的单位矢量 $\boldsymbol{u}_A$ 及 $\boldsymbol{u}_B$ 就可表为

$$\boldsymbol{u}_A=\boldsymbol{i},\quad \boldsymbol{u}_B=\boldsymbol{i}\cos\varphi_{AB}+\boldsymbol{j}\sin\varphi_{AB} \tag{4.2-6}$$

由式(4.2-5)得,在 A 平面作镜象的并矢 $\overleftrightarrow{\sigma}_A$ 为

$$\overleftrightarrow{\sigma}_A=\overleftrightarrow{I}-2\boldsymbol{ii} \tag{4.2-7}$$

在 B 平面上的镜象有

$$\overleftrightarrow{\sigma}_B=\overleftrightarrow{I}-2\boldsymbol{u}_B\boldsymbol{u}_B \tag{4.2-8}$$

于是,

$$\begin{aligned}\overleftrightarrow{\sigma}_B\cdot(\overleftrightarrow{\sigma}_A\cdot\boldsymbol{r})=&\,\boldsymbol{i}(x\cos2\varphi_{AB}-y\sin2\varphi_{AB})\\&+\boldsymbol{j}(y\cos2\varphi_{AB}+x\sin2\varphi_{AB})+\boldsymbol{k}z\end{aligned} \tag{4.2-9}$$

沿着两平面的交线的单位矢量就是 $\boldsymbol{k}$,由式(3.1-35)得,绕交线转动 θ 角的并矢应为

$$\overleftrightarrow{R}=\boldsymbol{kk}+(\overleftrightarrow{I}-\boldsymbol{kk})\cos\theta+\overleftrightarrow{I}\times\boldsymbol{k}\sin\theta \tag{4.2-10}$$

$$\overleftrightarrow{R}\cdot\boldsymbol{r}=\boldsymbol{i}(x\cos\theta-y\sin\theta)+\boldsymbol{j}(y\cos\theta+x\sin\theta)+\boldsymbol{k}z \tag{4.2-11}$$

将式(4.2-11)与式(4.2-9)相比,得 $\theta=2\varphi_{AB}$,故式(4.2-4)得证.

(3) 绕 O 轴转过 φ 角的转动与含该轴的平面 A 的镜象之乘积是在包含 O 轴的平面 B 上的镜象,其中平面 B 与平面 A 之间的夹角为 $\frac{\varphi}{2}$.即

$$\sigma_A c(\varphi)=\sigma_B \tag{4.2-12}$$

图 4.3 示出这种关系，其中转轴 O、平面 A 及平面 B 均垂直于纸面.

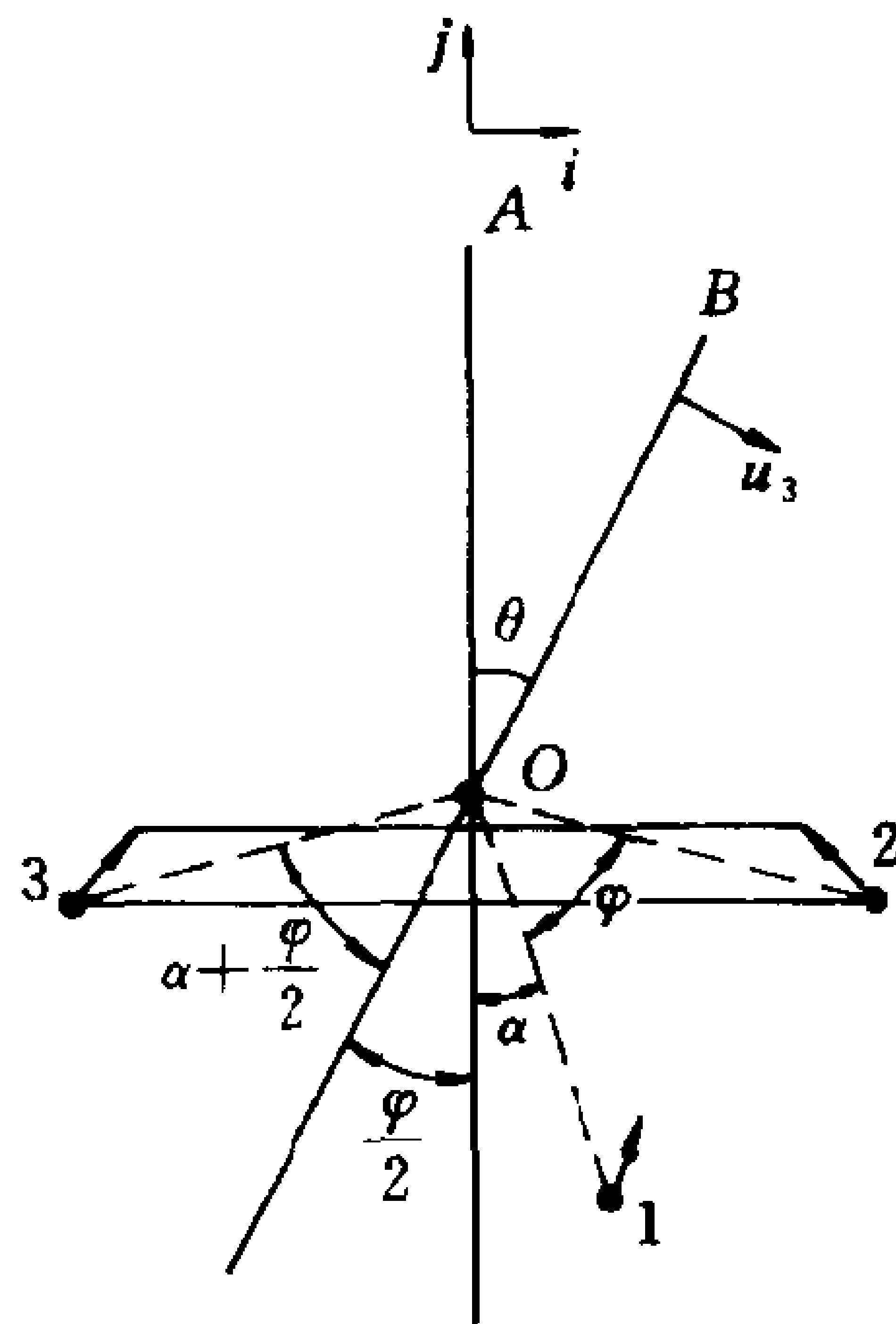


图 4.3

若取沿 O 轴的单位矢量为 $\boldsymbol{k}$，则 $\boldsymbol{u}_1=\boldsymbol{k}$，绕 O 轴转过 φ 角的并矢为

$$\overset{\rightarrow\rightarrow}{R}=\boldsymbol{kk}+(\overset{\rightarrow\rightarrow}{I}-\boldsymbol{kk})\cos\varphi+\overset{\rightarrow\rightarrow}{I}\times\boldsymbol{k}\sin\varphi$$

取平面 A 的法线方向的单位矢量为 $\boldsymbol{i}$，则 $\boldsymbol{u}_2=\boldsymbol{i}$，

$$\overset{\rightarrow\rightarrow}{\sigma}_A=\overset{\rightarrow\rightarrow}{I}-2\boldsymbol{ii}$$

于是，

$$\overset{\rightarrow\rightarrow}{\sigma}_A(\overset{\rightarrow\rightarrow}{R}\cdot\boldsymbol{r})=\boldsymbol{i}(y\sin\varphi-x\cos\varphi)+\boldsymbol{j}(y\cos\varphi+x\sin\varphi)+\boldsymbol{k}z \tag{4.2-13}$$

平面 B 的法线单位矢量为 $\boldsymbol{u}_3$，且位于 xy 平面上而与 x 轴的夹角为 θ(故 A、B 两平面间的夹角为 θ)，所以，

$$\boldsymbol{u}_3=\boldsymbol{i}\cos\theta+\boldsymbol{j}\sin\theta$$

$$\overset{\rightarrow\rightarrow}{\sigma}_B=\overset{\rightarrow\rightarrow}{I}-2\boldsymbol{u}_3\boldsymbol{u}_3$$

于是，

$$\overset{\rightarrow\rightarrow}{\sigma}_B\cdot\boldsymbol{r}=-\boldsymbol{i}(y\sin2\theta+x\cos2\theta)+\boldsymbol{j}(y\cos2\theta-x\sin2\theta)+\boldsymbol{k}z \tag{4.2-14}$$

将上式与式(4.2-13)相比较得知，若

$$y\sin\varphi-x\cos\varphi=-y\sin2\theta-x\cos2\theta \tag{4.2-15}$$

及

$$y\cos\varphi + x\sin\varphi = y\cos2\theta - x\sin2\theta \qquad (4.2-16)$$

成立,则式(4.2-12)成立.而当

$$2\theta = -\varphi \text{ 或 } \theta = -\frac{\varphi}{2}$$

时,式(4.2-15)及式(4.2-16)同时成立.这说明由 $\boldsymbol{i}$ 顺时针转过 $\theta=\frac{\varphi}{2}$ 角时,即为 $\boldsymbol{u}_3$,所以,平面 A 与平面 B 之间的夹角即为 $\frac{\varphi}{2}$.式(4.2-12)得证.

(4) 轴 u 及轴 v 相交,交角为 θ.绕轴 u 及轴 v 转过 π 角的两个转动的乘积是一个转动,其转轴过 u、v 的交点并垂直于 u、v,转角 $\varphi=2\theta$.

读者可自行作图或用正当转动的并矢式(3.1-35)来证明.

(5) 下面列出的对称操作之间可以对易:

两个绕相同轴的转动;

在两个互相垂直的平面上的镜象;

两个绕相互垂直的轴转过 π 角的操作;

一个转动与在垂直于该轴的平面上的镜象;

中心反演与任意的转动及镜象.

对称元素 点群的操作都是借助于空间的某点、某一直线或某一平面来实现的,在对称操作下它们是固定不动的,这样的点、直线及平面就称为**对称元素**.

(1) 对称元素之间的关系 两镜面的交线必为一转动轴.若镜面之间的交角为 $\varphi=\frac{\pi}{n}$,则交线是 n 度轴.这是式(4.2-4)的一个推论.显然,若一个镜面包含了一个 n 度轴,则必同时存在交角为 $\frac{\pi}{n}$ 的 $n-1$ 个其它镜面.

若存在两个交角为 $\frac{\pi}{n}$ 的二度轴,则必然同时存在一个垂直于这两个二度轴的 n 度轴.这是本节第二段第四条的推论.显然,当

有一个二度轴及与之垂直的 n 度轴时，必同时存在相互交角为 $\frac{\pi}{n}$ 的另外 $n-1$ 个二度轴.

一个偶数度轴、一个垂直于该轴的镜面以及一个反演中心，若存在其中的两个，则必然存在第三个.

(2) 某些特殊的对称元素

主轴 在某些对称性群中，通常总有一转轴的对称性高于其它的转轴(如四度轴的对称性高于二度轴). 对称性最高的轴就称为**主轴**. 在讨论问题时一般都将主轴取作坐标系的 z 轴.

等价轴(面) 若群中之转动轴(或平面)可由群元使之彼此相合，则这些轴(面)就称为**等价轴**(面). 绕等价轴转动相同角度的操作属同一类(对等价的**旋转反演轴**也一样).

双向轴[2] 若绕 AA' 轴的任一转动与其逆属同一类(即 c_m^k 与 $c_m^{m-k}=c_m^{-k}$ 为同一类)，则 AA' 轴就称为**双向轴**. 根据这个定义，若有一操作 $R\in G$ 使转轴 AA' 变成转轴 $A'A$，则 AA' 就是双向轴；若有一个平面通过转轴 AA'，虽然 σ_v 不会使转轴 AA' 反向，但可使转动方向相反，使绕 AA' 轴的转动与其逆同属一类，因此，这时的 AA' 轴亦是双向轴.

(3) 描述对称元素的方法 为了形象地将一个晶体点群所包含的全部对称元素表示出来，通常采用**极射投影图**的方法. 极射投影图是按下列规则构成的. 画一个单位圆，n 度正当转动的主轴用位于圆心处的实正 n 边形表示，如以■表示主轴是四度轴，以⬮表示二度轴. 若主轴是旋转反演轴，则用空心的正 n 边形表示，如□表示四度旋转反演轴……. 垂直于主轴的水平镜面 σ_h 则用实的单位圆表示. 若不存在水平镜面，则单位圆用虚线画出. 包含主轴的垂直面 σ_v 用实的直径表示. 垂直于主轴的转动轴用虚的直径表示，并在直径的两端用符号标明其度数，如用⬮表示二度轴……等. 用＋表示高于纸面上的记号的投影，用○表示低于纸面的记号在纸平面上的投影. 对于**立方体群**，由于不存在主轴，所以不能用

极射投影图而用单位球来表示，但很繁复，故常直接在立方体中标出各种转轴(如图 4.12(a)).

§4.3 晶体点群

在 32 个晶体点群中，第一类晶体点群有 11 个，第二类晶体点群有 21 个. 在介绍晶体点群时，我们采用熊夫利(Schoenflies)符号. 结晶学上常用的国际符号将在本节末尾介绍.

§4.3.1 32 个晶体点群

我们从四种第一类点群出发，配以适当的非正当转动，从而列出全部可能的晶体点群. 在讨论群元作用于 $\boldsymbol{r}(x,y,z)$ 的结果时，将主轴取作坐标系的 z 轴.

C_n 群 这类群有两个极点星$(n,1)$及$(n,1)$，所以，仅有一个 n 度轴；群元都是绕这 n 度轴的转动操作. 这种群称作轴转动群. C_n 群是个循环群，即

$$C_n=\{c_n,c_n^2,\cdots,c_n^n=E\} \tag{4.3-1}$$

由于绕同一轴的转动操作可以对易，所以，C_n 群是个阿贝尔群，其不可约表示都是一维的.

由于 n 只可取五个值，所以，只有五个群属于轴转动群 C_n. 下面分别给出这五个群的群元及其极射投影图.

(1) C_1 仅有一个群元 E，是对称性最低的群.

(2) C_2 $C_2=\{c_2,c_2^2=E\}$，c_2 是绕 z 轴转动 π 角的操作，是 C_2 群的生群元. 由于

$$c_{2z}\begin{bmatrix}x\\y\\z\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}-x\\-y\\z\end{bmatrix}$$

因此，我们用 $c_2(\bar{x},\bar{y},z)$来表示操作 c_2 对坐标为(x,y,z)的点作

用后的新坐标.

(3) C_3 $C_3=\{c_3,c_3^2,c_3^3=E\}$,是个三阶循环群.群元 c_3 是绕 z 轴转过$\frac{2\pi}{3}$角的转动,是 C_3 群的生群元.

$$c_{3z}\left(-\frac{x}{2}-\frac{\sqrt{3}}{2}y,\frac{\sqrt{3}}{2}x-\frac{y}{2},z\right)$$

$$c_{3z}^2\left(-\frac{x}{2}+\frac{\sqrt{3}}{2}y,-\frac{\sqrt{3}}{2}x-\frac{y}{2},z\right)=c_{3z}^{-1}$$

$$E(x,y,z)$$

(4) C_4 $C_4=\{c_4,c_4^2=c_2,c_4^3,c_4^4=E\}$群元 c_4 是绕 z 轴转过$\frac{\pi}{2}$角的转动,是 C_4 群的生群元.

$$c_{4z}(\bar{y},x,z),\quad c_{4z}^2=c_{2z}=(\bar{x},\bar{y},z)$$

$$c_{4z}^3(y,\bar{x},z)\quad E(x,y,z)$$

(5) C_6 $C_6=\{c_6,c_6^2=c_3,c_6^3=c_2,c_6^4=c_3^2,c_6^5,c_6^6=E\}$.群元 c_6 是绕 z 轴转过$\frac{\pi}{3}$角的转动,是 C_6 群的生群元.

$$c_{6z}\left(\frac{x}{2}-\frac{\sqrt{3}}{2}y,\frac{\sqrt{3}}{2}x+\frac{y}{2},z\right),\quad c_{6z}^2=c_{3z},$$

$$c_{6z}^3=c_{2z},\quad c_{6z}^4=c_{3z}^2$$

$$c_{6z}^5\left(\frac{x}{2}+\frac{\sqrt{3}}{2}y,-\frac{\sqrt{3}}{2}x+\frac{y}{2},z\right),\quad E(x,y,z)$$

图 4.4 是以上五个轴转动群的极射投影图.

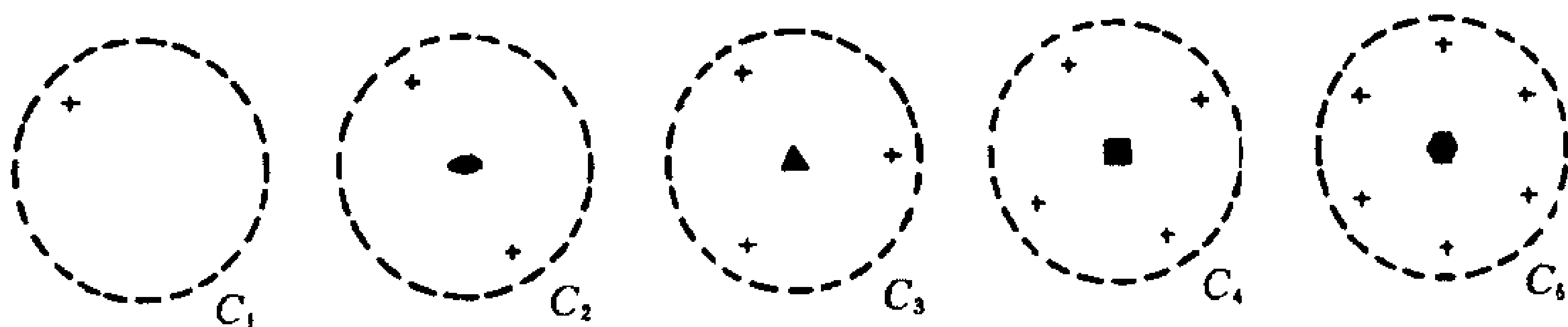


图 4.4 五个轴转动群的极射投影图

C_{nh}群 这类群是由 C_n 群与水面镜象σ_h组合而成,因此,这类群包含 n 个转动及 n 个旋转反演,故 C_{nh}群共有 $2n$ 个群元.这类群共有五个.

(6) C_{1h} $C_{1h}=\{\sigma_h,E\}$

群元 σ_h是在 xy 平面上的镜象,是 C_{1h}群的生成元,$(\sigma_h)^2=E$.

$$\sigma_h=\sigma_{xy}(x,y,\bar{z})$$

若取主轴为坐标系的 y 轴,则 $\sigma_h=\sigma_{xz}(x,\bar{y},z)$,以此生成的群是二阶的,且与 C_{1h}同构.这个群在主轴为 z 轴的坐标系中,记作 C_{1v},所以 C_{1h}与 C_{1v}是同一个群.

(7) C_{2h} $C_{2h}=\{c_2,\sigma_h,c_2\sigma_h,c_2^2=\sigma_h^2=E\}$.

群元 c_2 是绕 z 轴转过 π 角的转动,σ_h是在 xy 面上的镜象,这两个元是 C_{2h}群的生群元.

$$c_{2z}(\bar{x},\bar{y},z),\qquad \sigma_{xy}(x,y,\bar{z}),$$
$$c_{2z}^2=E(x,y,z),\qquad c_{2z}\sigma_{xy}(\bar{x},\bar{y},\bar{z})=I$$

由于 $I^2=E$,所以有 $C_i=\{E,I\}$.而 $\sigma_{xy}=c_{2z}I$.可见

$$C_{2h}=C_2\otimes C_i$$

(8) C_{3h} $C_{3h}=\{c_3,c_3^2,\sigma_h,c_3\sigma_h,c_3^2\sigma_h,E\}=C_3\otimes C_{1h}$

这个群的生群元是 c_{3z}及 $\sigma_h=\sigma_{xy}$,这两个元及 c_{3z}^2对坐标的影响在前面已列出,所以,下面只给出 $c_3\sigma_h$及 $c_3^2\sigma_h$ 对坐标的影响.

$$c_{3z}\sigma_{xy}\left(-\frac{x}{2}-\frac{\sqrt{3}}{2}y,\frac{\sqrt{3}}{2}x-\frac{y}{2},\bar{z}\right)=s_3$$

$$c_{3z}^2\sigma_{xy}\left(-\frac{x}{2}+\frac{\sqrt{3}}{2}y,-\frac{\sqrt{3}}{2}x-\frac{y}{2},\bar{z}\right)=s_3^{-1}$$

(9) C_{4h} $C_{4h}=\{c_4,c_2,c_4^3,\sigma_h,c_4\sigma_h,c_2\sigma_h,c_4^3\sigma_h,E\}$.

群元 $c_4=c_{4z}$及 $\sigma_h=\sigma_{xy}$是生群元.

$$c_{4z}\sigma_{xy}(\bar{y}, x, \bar{z}) = Ic_{4z}^3, c_{4z}^3\sigma_{xy}(y, \bar{x}, \bar{z}) = Ic_{4z}$$

又由于 $\sigma_{xy} = Ic_{4z}^2, c_{2z}\sigma_{xy} = I$,所以,

$$C_{4h} = C_4 \otimes C_i$$

(10) C_{6h}　$C_{6h} = \{c_6, c_6^2 = c_3, c_6^3 = c_2, c_6^4 = c_3^2, c_6^5, E, \sigma_h, c_6\sigma_h, c_3\sigma_h, c_2\sigma_h, c_3^2\sigma_h, c_6^5\sigma_h\}$. 群元 c_6 及 σ_h是这个群的生群元. 在这里只列出 $c_{6z}\sigma_{xy}$及 $c_{6z}^5\sigma_{xy}$对坐标作用的结果,因为其它各元的结果已在前面列出.

$$c_{6z}\sigma_{xy}\left(\frac{x}{2} - \frac{\sqrt{3}}{2}y, \frac{\sqrt{3}}{2}x + \frac{y}{2}, \bar{z}\right) = Ic_{6z}^4 = Ic_{3z}^2$$

$$c_{6z}^5\sigma_{xy}\left(\frac{x}{2} + \frac{\sqrt{3}}{2}y, -\frac{\sqrt{3}}{2}x + \frac{y}{2}, \bar{z}\right) = Ic_{6z}^2 = Ic_{3z}$$

又由于 $\sigma_{xy} = Ic_{6z}^3, c_{3z}\sigma_{xy} = Ic_{6z}^5, c_{2z}\sigma_{xy} = I, c_{3z}^2\sigma_{xy} = Ic_{6z}$,所以,

$$C_{6h} = C_6 \otimes C_i$$

以上给出的五个 C_{nh}群,虽不是循环群,但却是阿贝尔群,每个群元自成一类. 下面给出它们的极射投影图.

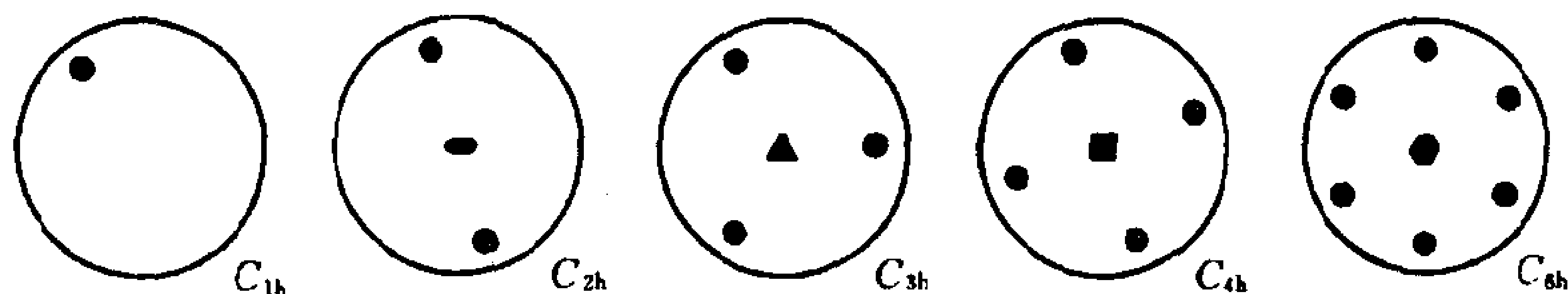


图 4.5　C_{nh}群的极射投影图

C_{nv}群　这种群含有 n 度转轴及过主轴的垂直镜面. 由对称元素之间的关系第一条知,C_{nv}群必包含 n 个过主轴的垂直镜面. 因此,C_{nv}群的群元数为 $2n$,其中 n 个是绕主轴的转动,n 个是在垂直镜面上的反射.

包含垂直镜面的转动轴是双向轴,所以,绕该轴转过 $\varphi =$

$\pm\left(\frac{2\pi}{n}\right)m$的转动属同一类.

当 n 为奇数时,C_{nv}群中的元 c_n 使 n 个垂直镜面互相重合,因此,在各垂直镜面上的反射属同一类.这样,C_{nv}群共有$\frac{1}{2}(n+3)$类.

当 n 为偶数时,垂直镜面分成两类,所以 C_{nv}群共有$\frac{n}{2}+3$类.

由于 C_{1v}群与 C_{1h}群等价,所以,可能的 C_{nv}群只有四个.

(11) C_{2v}　这个群的生群元是 c_2 及 σ_v, $g=4$,各群元为

$$c_{2z}(\bar{x},\bar{y},z),\qquad \sigma_v=\sigma_{xz}(x,\bar{y},z)=Ic_{2y}$$
$$\sigma'_v=c_{2z}\sigma_{xz}=\sigma_{xz}c_{2z}=(\bar{x},y,z)=\sigma_{yz}=Ic_{2x}$$
$$E(x,y,z)$$

在 C_{2v}群中,E 及 c_{2z}各自成为一类,两个镜面亦各自成为一类,所以,共有四类,这就是上面提到的$\frac{n}{2}+3$类.

(12) C_{3v}　这个群的生群元为 c_3 及 σ_v. $g=6$,各群元为

$$c_{3z}\left(-\frac{x}{2}-\frac{\sqrt{3}}{2}y,\frac{\sqrt{3}}{2}x-\frac{y}{2},z\right),$$

$$c_{3z}^2\left(-\frac{x}{2}+\frac{\sqrt{3}}{2}y,-\frac{\sqrt{3}}{2}x-\frac{y}{2},z\right)=c_{3z}^{-1},$$

$$\sigma_v=\sigma_{xz}(x,\bar{y},z),\quad \sigma'_v=c_{3z}\sigma_{xz}\left(-\frac{x}{2}+\frac{\sqrt{3}}{2}y,\frac{\sqrt{3}}{2}x+\frac{y}{2},z\right),$$

$$\sigma''_v=c_{3z}^2\sigma_{xz}\left(-\frac{x}{2}-\frac{\sqrt{3}}{2}y,-\frac{\sqrt{3}}{2}x+\frac{y}{2},z\right),\quad E(x,y,z).$$

因 $c_{3z}^{-1}=c_{3z}^2$,所以,c_{3z}与c_{3z}^2成一类,三个垂直镜面在 c_3 及 c_3^2 的作用下互相重合,所以成为一类,再加上恒等元 E 这一类,所以 C_{3v}群有三个类,这就是前面提到的 n 为奇数时,C_{nv}群共有$\frac{1}{2}(n$

+3)类.

(13) C_{4v}　这个群的生群元为 c_4 及 σ_v. $g=8$,各群元为

$$c_{4z}(\bar{y},x,z),\qquad c_{4z}^2=c_{2z}(\bar{x},\bar{y},z),$$
$$c_{4z}^3(y,\bar{x},z),\qquad \sigma_v=\sigma_{xz}(x,\bar{y},z),$$
$$c_{4z}\sigma_{xz}(y,x,z)=\sigma_{d_1}=Ic_{2\bar{x}y},$$
$$c_{4z}^2\sigma_{xz}(\bar{x},y,z)=\sigma_{yz}=\sigma'_v,$$
$$c_{4z}^3\sigma_{xz}(\bar{y},\bar{x},z)=\sigma_{d_2}=Ic_{2xy},\quad E(x,y,z).$$

在这个群中,$E,c_{4z}^2=c_{2z}$ 各自成一类,c_{4z} 与 $c_{4z}^{-1}=c_{4z}^3$ 成一类,σ_{d_1} 及 σ_{d_2} 成一类,σ_{xz} 与 σ_{yz} 成一类,所以,共有 5 类.

(14) C_{6v}　这是个 12 阶群,生成元为 c_6 及 σ_v,其群元如下:

$$c_{6z}\left(\frac{x}{2}-\frac{\sqrt{3}}{2}y,\frac{\sqrt{3}}{2}x+\frac{y}{2},z\right),$$

$$c_{6z}\sigma_{xz}\left(\frac{x}{2}+\frac{\sqrt{3}}{2}y,\frac{\sqrt{3}}{2}x-\frac{y}{2},z\right)=\sigma_2,$$

$$c_{6z}^2=c_{3z}\left(-\frac{x}{2}-\frac{\sqrt{3}}{2}y,\frac{\sqrt{3}}{2}x-\frac{y}{2},z\right),$$

$$c_{6z}^2\sigma_{xz}\left(-\frac{x}{2}+\frac{\sqrt{3}}{2}y,\frac{\sqrt{3}}{2}x+\frac{y}{2},z\right)=\sigma_3,$$

$$c_{6z}^3=c_{2z}(\bar{x},\bar{y},z),\quad c_{6z}^3\sigma_{xz}(\bar{x},y,z)=\sigma_{yz}=\sigma_4,$$

$$c_{6z}^4\left(-\frac{x}{2}+\frac{\sqrt{3}}{2}y,-\frac{\sqrt{3}}{2}x-\frac{y}{2},z\right),$$

$$c_{6z}^4\sigma_{xz}\left(-\frac{x}{2}-\frac{\sqrt{3}}{2}y,-\frac{\sqrt{3}}{2}x+\frac{y}{2},z\right)=\sigma_5,$$

$$c_{6z}^5\left(\frac{x}{2}+\frac{\sqrt{3}}{2}y,-\frac{\sqrt{3}}{2}x+\frac{y}{2},z\right),$$

$$c_{6z}^5\sigma_{xz}\left(\frac{x}{2}-\frac{\sqrt{3}}{2}y,-\frac{\sqrt{3}}{2}x-\frac{y}{2},z\right)=\sigma_6,$$

$$E(x,y,z),\qquad E\sigma_{xz}=\sigma_{xz}(x,\bar{y},z)=\sigma_1.$$

由第二节中对称操作关系的第三条知，C_{6v}群中由 C_6 群的元与 σ_{xz}组合的五个元均为在垂直镜面上的反射，分别记作 $\sigma_2,\sigma_3,\sigma_4,\sigma_5$ 及 σ_6，其镜面与 xz 平面的夹角分别为$\frac{\pi}{6},\frac{\pi}{3},\frac{\pi}{2},\frac{2\pi}{3}$及$\frac{5\pi}{6}$.

在 C_{6v}群的 12 个群元中，E 及 c_{2z}各成一类；c_{6z}及其逆 $c_{6z}^{-1}=c_{6z}^5$成一类；c_{6z}^2与其逆 $c_{3z}^{-1}=c_{3z}^2=c_{6z}^4$成一类；六个垂直镜象中，$\sigma_1,\sigma_3,\sigma_5$ 成一类，记作 $3\sigma_v$；另外三个成一类，记作 $3\sigma_d$. 所以 C_{6v}群共有六类.

C_{nv}群的极射投影图由图 4.6 给出. 从图中可以看到各垂直镜面的配置情况.

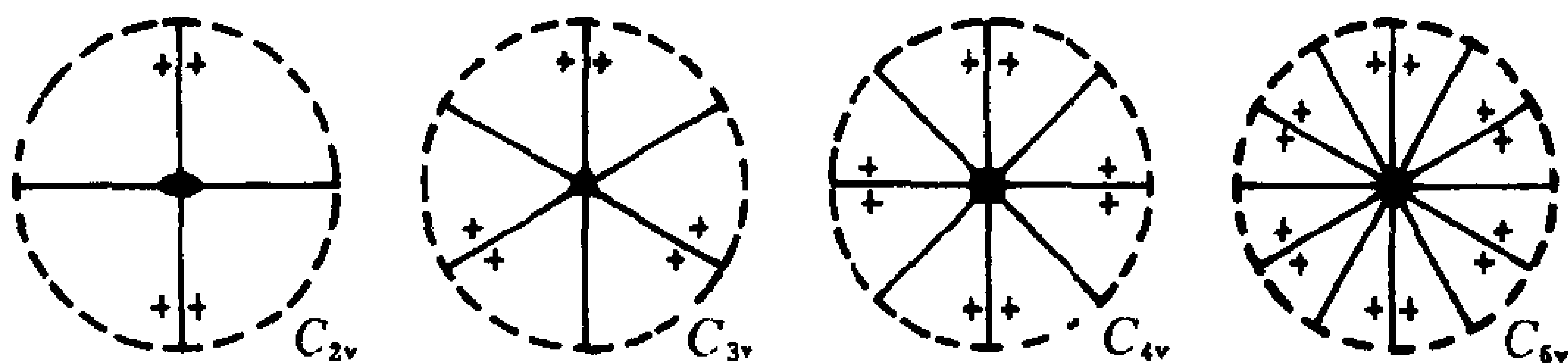


图 4.6　C_{nv}群的极射投影图

S_{2m}群　这类群仅包含 n 度旋转反演轴，且 $n=2m$，当 n 为奇数时，与 C_{nh}群是一样的. 所以，这类群只有三个群：S_2、S_4 及 S_6. 这类群的群元都是旋转反演操作$(s_{2m})^n$，其中 $1\leqslant n\leqslant 2m$. 根据式(4.2-1)，S_{2m}群中的各元是可以对易的，因此，S_{2m}是阿贝尔群，共有 $2m$ 个类.

(15) S_2　这个群的生群元为 $s_2=\sigma_h c_{2z}=c_{2z}\sigma_h=I$，群元有

$$s_2(\bar{x},\bar{y},\bar{z}),\qquad E(x,y,z).$$

故　　$S_2=C_i$

(16) S_4　这个群的生群元为 s_4，按定义

$$s_4=\sigma_{xy}c_{4z}=c_{4z}\sigma_{xy}(\bar{y},x,\bar{z}),\quad s_4^2(\bar{x},\bar{y},z)=c_{2z},$$

$$s_4^3(y,\bar{x},\bar{z}),\qquad s_4^4=E(x,y,z).$$

(17) S_6　这个群的生成元为 s_6,共有 6 个群元,它们是

$$s_{6z}=c_{6z}\sigma_{xy}=\sigma_{xy}c_{6z}\left(\frac{x}{2}-\frac{\sqrt{3}}{2}y,\frac{\sqrt{3}}{2}x+\frac{y}{2},\bar{z}\right)=Ic_{3z}^2,$$

$$s_{6z}^2\left(-\frac{x}{2}-\frac{\sqrt{3}}{2}y,\frac{\sqrt{3}}{2}x-\frac{y}{2},z\right)=c_{3z},$$

$$s_{6z}^3(\bar{x},\bar{y},\bar{z})=I,$$

$$s_{6z}^4\left(-\frac{x}{2}+\frac{\sqrt{3}}{2}y,-\frac{\sqrt{3}}{2}x-\frac{y}{2},z\right)=c_{3z}^2,$$

$$s_{6z}^5\left(\frac{x}{2}+\frac{\sqrt{3}}{2}y,-\frac{\sqrt{3}}{2}x+\frac{y}{2},\bar{z}\right)=Ic_{3z},$$

$$s_{6z}^6(x,y,z)=E.$$

可见,
$$S_6=C_3\otimes C_i$$

图 4.7 是 S_{2m} 群的极射投影图. 由上面的讨论看到, S_{2m} 群总包含 C_m 群作为其子群.

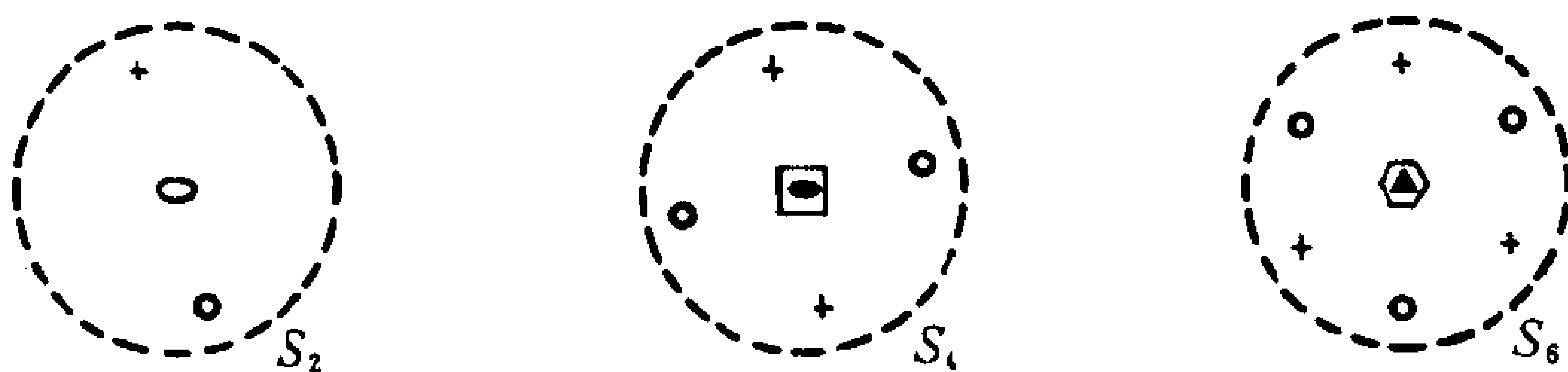


图 4.7　S_{2m} 群的极射投影图

D_n 群　这种群有三个极点星$(2,n)$、$(2,n)$及$(n,2)$,表明 D_n 群包含有一个 n 度轴及 n 个与之垂直的二度轴,所以这类群的阶为 $2n$. 由于二度轴的存在,使 n 度轴成为双向轴. 可见, D_n 群中二度轴的作用与 C_{nv}群中的垂直镜面相似,所以 D_n 群类的个数与 C_{nv}群的相同,即 n 为奇数时,有$\frac{1}{2}(n+3)$类, n 为偶数时,有

$\frac{n}{2}+3$类.

由于 D_1 群与 C_2 群相同,所以,可能的 D_n 群是D_2,D_3,D_4 及 D_6.

(18) D_2　其生群元是 c_{2z}及c_{2x},根据第 2 节中对称操作之间的关系(4),下式成立

$$c_{2y}=c_{2z}c_{2x}$$

这样,D_2 群的群元为

$$c_{2z}(\bar{x},\bar{y},z),\qquad c_{2z}^2(x,y,z)=E,$$
$$c_{2x}(x,\bar{y},\bar{z}),\qquad c_{2y}(\bar{x},y,\bar{z}).$$

这四个群元均自成一类,所以,D_2 群有四类.

(19) D_3　这个群的生群元为 c_{3z}及c_{2x}.群元有:

$$c_{3z}\left(-\frac{x}{2}-\frac{\sqrt{3}}{2}y,\frac{\sqrt{3}}{2}x-\frac{y}{2},z\right),\quad c_{2x}(x,\bar{y},\bar{z}),$$
$$c_{3z}c_{2x}\left(-\frac{x}{2}+\frac{\sqrt{3}}{2}y,\frac{\sqrt{3}}{2}x+\frac{y}{2},\bar{z}\right)=c'_2,$$
$$c_{3z}^2\left(-\frac{x}{2}+\frac{\sqrt{3}}{2}y,-\frac{\sqrt{3}}{2}x-\frac{y}{2},z\right),$$
$$c_{3z}^2c_{2x}\left(-\frac{x}{2}-\frac{\sqrt{3}}{2}y,-\frac{\sqrt{3}}{2}x+\frac{y}{2},\bar{z}\right)=c''_2,\quad c_{3z}^3(x,y,z)=E.$$

其中 c'_2及 c''_2 分别是绕垂直于 z 轴而与 x 轴的夹角为$\frac{\pi}{3}$及$\frac{2\pi}{3}$角的轴转过 π 角的操作.

$n=3$ 是奇数,所以,D_3 群有$\frac{1}{2}(n+3)=3$ 类,其中,E 自成一类,c_{3z}与 $c_{3z}^{-1}=c_{3z}^2$成一类,c_{2x}、c'_2及 c''_2 成一类.

(20) D_4　这个群的生群元是 c_{4z}及c_{2x},群元有:

$$c_{4z}(\bar{y},x,z),\qquad c_{2x}(x,\bar{y},\bar{z}),$$

$$c_{4z}c_{2x}(y,x,\bar{z})=c'_2, \qquad c_{4z}^2(\bar{x},\bar{y},z)=c_{2z},$$

$$c_{4z}^2c_{2x}(\bar{x},y,\bar{z})=c_{2y}, \qquad c_{4z}^3(y,\bar{x},z),$$

$$c_{4z}^3c_{2x}(\bar{y},\bar{x},\bar{z})=c''_2, \qquad c_{4z}^4(x,y,z)=E.$$

其中 c'_2是绕位于 xy 平面上与 x 轴的夹角为$\frac{\pi}{4}$的轴转过 π 角的转动,c''_2 的轴则与 x 轴的夹角为$\frac{3\pi}{4}$,在极射投影图中给出了这些二度轴的配置情况.

在 D_4 群中,E 及 c_{2z} 各自成一类,c_{4z} 及 $c_{4z}^{-1}=c_{4z}^3$ 成一类,c_{2x} 及 c_{2y}成一类,c'_2及 c''_2 成一类,所以共有五类.

(21) D_6 这个群的生群元是 c_{6z}及 c_{2x},群元有:

$$c_{6z}\left(\frac{x}{2}-\frac{\sqrt{3}}{2}y,\frac{\sqrt{3}}{2}x+\frac{y}{2},z\right), \qquad c_{2x}(x,\bar{y},\bar{z}),$$

$$c_{6z}c_{2x}\left(\frac{x}{2}+\frac{\sqrt{3}}{2}y,\frac{\sqrt{3}}{2}x-\frac{y}{2},\bar{z}\right)=c_2^{①},$$

$$c_{6z}^2\left(-\frac{x}{2}-\frac{\sqrt{3}}{2}y,\frac{\sqrt{3}}{2}x-\frac{y}{2},z\right)=c_{3z},$$

$$c_{3z}c_{2x}\left(-\frac{x}{2}+\frac{\sqrt{3}}{2}y,\frac{\sqrt{3}}{2}x+\frac{y}{2},\bar{z}\right)=c_2^{②},$$

$$c_{6z}^3(\bar{x},\bar{y},z)=c_{2z}, \qquad c_{2z}c_{2x}(\bar{x},y,\bar{z})=c_{2y},$$

$$c_{6z}^4\left(-\frac{x}{2}+\frac{\sqrt{3}}{2}y,-\frac{\sqrt{3}}{2}x-\frac{y}{2},z\right)=c_{3z}^2=c_{3z}^{-1},$$

$$c_{3z}^2c_{2x}\left(-\frac{x}{2}-\frac{\sqrt{3}}{2}y,-\frac{\sqrt{3}}{2}x+\frac{y}{2},\bar{z}\right)=c_2^{③},$$

$$c_{6z}^5\left(\frac{x}{2}+\frac{\sqrt{3}}{2}y,-\frac{\sqrt{3}}{2}x+\frac{y}{2},z\right),$$

$$c_{6z}^5c_{2x}\left(\frac{x}{2}-\frac{\sqrt{3}}{2}y,-\frac{\sqrt{3}}{2}x-\frac{y}{2},\bar{z}\right)=c_2^{④},$$

$$c_{6z}^6(x,y,z)=E.$$

其中 $c_2^{①}, c_2^{②}, c_2^{③}$ 及 $c_2^{④}$ 的转轴均位于 xy 平面上，与 x 轴的夹角分别为$\frac{\pi}{6}, \frac{\pi}{3}, \frac{2\pi}{3}$及$\frac{5\pi}{6}$.

D_6 群共有六类，其中 E 及 c_{2z}各成一类，c_{6z}及 $c_{6z}^{-1} = c_{6z}^5$成一类，c_{3z}及 $c_{3z}^{-1} = c_{3z}^2$成一类，六个绕二度轴的转动分属两类（$c_{2x}, c_2^{②}$ 及 $c_2^{③}$ 成一类，其它三个属一类）.

D_n 群的极射投影图由图 4.8 给出.

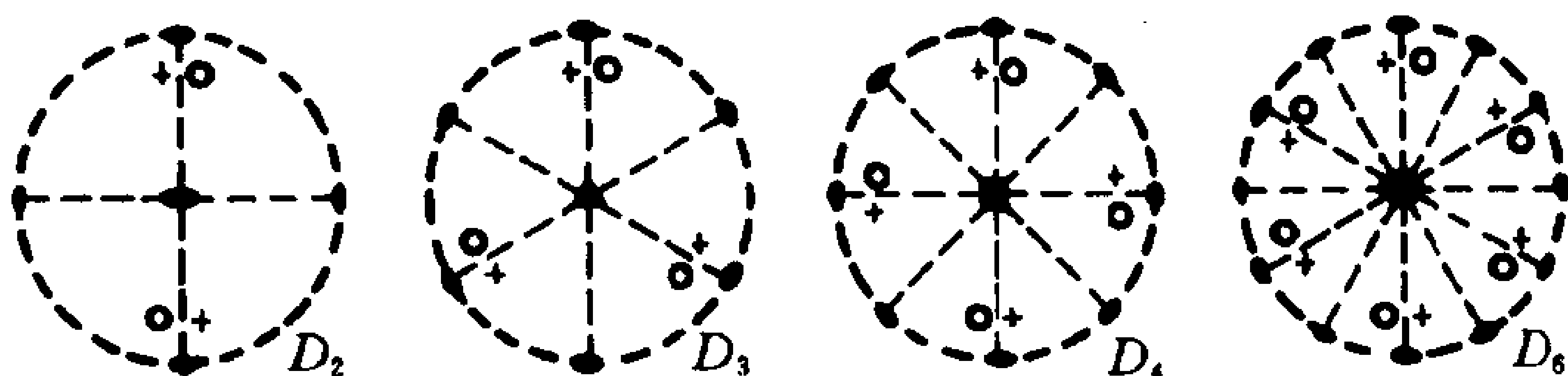


图 4.8 D_n 群的极射投影图

D_{nh}群 这类群是由 D_n 群与水平镜象σ_h 组合而成的. D_n 群包含了在水平面上的二度转轴，它们与 σ_h组合成垂直镜象 σ_v（参看对称操作之间的关系(3)）. 因此，D_{nh}群共有 $4n$ 个群元，其中 $2n$ 个是D_n 群的正当转动，n 个垂直镜象σ_v以及 n 个旋转反演操作 $s_n^k = \sigma_h c_n^k$.

由于 σ_h可与 c_n 及c'_2对易，故 D_{nh}可表为

$$D_{nh} = D_n \otimes C_{1h}$$

当 n 为偶数时，D_{nh}群必含有 $C_{2z} = C_n^{\frac{n}{2}}$，而 $C_{2z}\sigma_h = I$，所以，可将 D_{nh}群表为

$$D_{nh} = D_n \otimes C_i$$

由此可见，不论 n 是奇数还是偶数，D_{nh}的类数是 D_n 群的两倍，即

n 为奇数时，有 $2 \times \frac{1}{2}(n+3) = n+3$ 类；

n 为偶数时,有 $2\times\left(\frac{n}{2}+3\right)=n+6$ 类.

由于 $D_{1h}=D_1\otimes C_{1h}=\{E,c_{2x},\sigma_{xy},c_{2x}\sigma_{xy}=\sigma_{xz}\}=C_{2v}$. 所以,可能的 D_{nh}群有四个:D_{2h},D_{3h},D_{4h}及 D_{6h}.

(22) D_{2h}　这个群的生群元是 σ_h及 D_2 的生群元 c_{2z}和 c_{2x}. 由于 D_2 群的群元在前面已经给出,这里只给出 D_2 与 σ_h的组合操作.

$$c_{2z}\sigma_{xy}(\bar{x},\bar{y},\bar{z})=I,\qquad c_{2z}^2\sigma_{xy}=\sigma_{xy}(x,y,\bar{z}),$$
$$c_{2x}\sigma_{xy}(x,\bar{y},z)=Ic_{2y},\qquad c_{2y}\sigma_{xy}(\bar{x},y,z)=Ic_{2x},$$

可见
$$D_{2h}=D_2\otimes C_i$$

(23) D_{3h}　这个群的生群元是 σ_h及 D_3 群的生群元 c_{3z}和 c_{2x}. 这里只给出 D_3 群群元与 σ_h组合的操作.

$$c_{3z}\sigma_{xy}\left(-\frac{x}{2}-\frac{\sqrt{3}}{2}y,\frac{\sqrt{3}}{2}x-\frac{y}{2},\bar{z}\right)=s_3,$$
$$c_{2x}\sigma_{xy}(x,\bar{y},z)=\sigma_{xz}=\sigma_v,$$
$$c'_2\sigma_{xy}\left(-\frac{x}{2}+\frac{\sqrt{3}}{2}y,\frac{\sqrt{3}}{2}x+\frac{y}{2},z\right)=\sigma'_v,$$
$$c_{3z}^2\sigma_{xy}\left(-\frac{x}{2}+\frac{\sqrt{3}}{2}y,-\frac{\sqrt{3}}{2}x-\frac{y}{2},\bar{z}\right)=s_3^{-1},$$
$$c''_2\sigma_{xy}\left(-\frac{x}{2}-\frac{\sqrt{3}}{2}y,-\frac{\sqrt{3}}{2}x+\frac{y}{2},z\right)=\sigma''_v,$$
$$c_{3z}^3\sigma_{xy}=\sigma_{xy}(x,y,\bar{z}).$$

在这六个群元中,σ_{xy}自成一类,s_3 及 s_3^{-1} 成一类,三个垂直镜象成一类,加上 D_3 群的三类,所以,D_{3h}群共有六类.

(24) D_{4h}　这个群的生群元为 c_{4z},c_{2x}及 σ_{xy},D_{4h}群包含了 D_4 群的全部群元以及这些群元与 σ_h的组合操作.

$$c_{4z}\sigma_{xy}(\bar{y},x,\bar{z})=Ic_{4z}^3,\qquad c_{2x}\sigma_{xy}(x,\bar{y},\bar{z})=Ic_{2y},$$

$$c_{4z}^2\sigma_{xy}(\bar{x},\bar{y},\bar{z})=I,\qquad c_{2y}\sigma_{xy}(\bar{x},y,z)=Ic_{2x},$$

$$c_{4z}^3\sigma_{xy}(y,\bar{x},\bar{z})=Ic_{4z},\qquad c'_2\sigma_{xy}(y,x,z)=Ic''_2,$$

$$\sigma_{xy}(x,y,\bar{z})=Ic_{4z}^2,\qquad c''_2\sigma_{xy}(\bar{y},\bar{x},z)=Ic'_2.$$

这八个群元与 D_4 群的群元组成 $D_{4\mathrm{h}}$群,可见

$$D_{4\mathrm{h}}=D_4\otimes C_{\mathrm{i}}$$

上述八个群元分为五类:I,σ_{xy}各自成一类,Ic_{4z}及 Ic_{4z}^3成一类,Ic_{2x},Ic_{2y}成一类,Ic'_2及 Ic''_2成一类,加上 D_4 群中的五类,$D_{4\mathrm{h}}$群共有十类.

(25) $D_{6\mathrm{h}}$　这个群的生群元为 c_{6z},c_{2x}及σ_{xy},除 D_6 群的群元外,$D_{6\mathrm{h}}$群还包括下面十二个元:

$$c_{6z}\sigma_{xy}\left(\frac{x}{2}-\frac{\sqrt{3}}{2}y,\frac{\sqrt{3}}{2}x+\frac{y}{2},\bar{z}\right)=Ic_{6z}^4,$$

$$c_{2x}\sigma_{xy}(x,\bar{y},z)=Ic_{2y}=\sigma_{xz}=\sigma_1,$$

$$c_{6z}^2\sigma_{xy}\left(-\frac{x}{2}-\frac{\sqrt{3}}{2}y,\frac{\sqrt{3}}{2}x-\frac{y}{2},\bar{z}\right)=Ic_{6z}^5,$$

$$c_{2y}\sigma_{xy}(\bar{x},y,z)=Ic_{2x}=\sigma_{yz}=\sigma_4,$$

$$c_{6z}^3\sigma_{xy}(\bar{x},\bar{y},\bar{z})=I,$$

$$c_2^{①}\sigma_{xy}\left(\frac{x}{2}+\frac{\sqrt{3}}{2}y,\frac{\sqrt{3}}{2}x-\frac{y}{2},z\right)=Ic_2^{③}=\sigma_2,$$

$$c_{6z}^4\sigma_{xy}\left(-\frac{x}{2}+\frac{\sqrt{3}}{2}y,-\frac{\sqrt{3}}{2}x-\frac{y}{2},\bar{z}\right)=Ic_{6z},$$

$$c_2^{②}\sigma_{xy}\left(-\frac{x}{2}+\frac{\sqrt{3}}{2}y,\frac{\sqrt{3}}{2}x+\frac{y}{2},z\right)=Ic_2^{④}=\sigma_3,$$

$$c_{6z}^5\sigma_{xy}\left(\frac{x}{2}+\frac{\sqrt{3}}{2}y,-\frac{\sqrt{3}}{2}x+\frac{y}{2},\bar{z}\right)=Ic_{6z}^2,$$

$$c_2^{③}\sigma_{xy}\left(-\frac{x}{2}-\frac{\sqrt{3}}{2}y,-\frac{\sqrt{3}}{2}x+\frac{y}{2},z\right)=Ic_2^{①}=\sigma_5,$$

$$c_{6z}^6\sigma_{xy}=\sigma_{xy}(x,y,\bar{z}),$$

$$c_2^{④}\sigma_{xy}\left(\frac{x}{2}-\frac{\sqrt{3}}{2}y,\ -\frac{\sqrt{3}}{2}x-\frac{y}{2},z\right)=Ic_2^{②}=\sigma_6.$$

这十二个群元与 D_6 群的十二个群元组成 $D_{6\mathrm{h}}$ 群，$g=24$，且有

$$D_{6\mathrm{h}}=D_6\otimes C_{\mathrm{i}}$$

故 $D_{6\mathrm{h}}$ 群共有十二类，其中六个垂直镜面的配置及分类与 $C_{6\mathrm{v}}$ 群同.

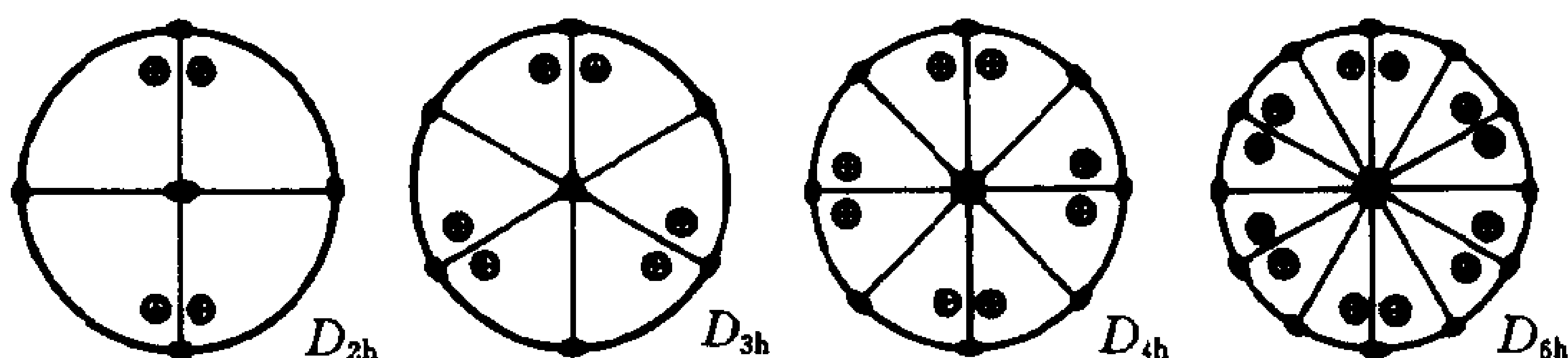


图 4.9　$D_{n\mathrm{h}}$群的极射投影图

$D_{n\mathrm{d}}$群　这类群是由 D_n 群与垂直镜象 σ_{d}组合而成，其中 σ_{d} 的镜面包含主轴并平分垂直于主轴的相邻二度轴之间的夹角，这样的垂直镜面共有 n 个. 垂直镜面的存在，使 n 度转轴成为双向轴，并使相邻的二度轴互换而彼此等价. 由于 σ_{d}及二度轴的存在，所以，主轴不仅是 n 度轴，而且是 $2n$ 度旋轴反射轴. 因此，对于 $n>3$ 的 $D_{n\mathrm{d}}$群是不存在的，而且 $D_{1\mathrm{d}}$与 $C_{2\mathrm{v}}$同，所以，可能的 $D_{n\mathrm{d}}$群只有两个：$D_{2\mathrm{d}}$及 $D_{3\mathrm{d}}$.

(26) $D_{2\mathrm{d}}$　这个群的生群元是 c_{2z}，c_{2x}及 $\sigma_{\mathrm{d}_1}(x,y,z)$，其中 σ_{d_1}的镜面垂直于 xy 平面并平分 x，y 轴之间的夹角，由 D_2 群的元与 σ_{d_1}组合的元有

$$c_{2z}\sigma_{\mathrm{d}_1}(\bar{y},\bar{x},z)=\sigma_{\mathrm{d}_2},\qquad c_{2z}^2\sigma_{\mathrm{d}_1}=\sigma_{\mathrm{d}_1}(y,x,z),$$

$$c_{2x}\sigma_{\mathrm{d}_1}(y,\bar{x},\bar{z})=s_4^3,\qquad c_{2y}\sigma_{\mathrm{d}_1}(\bar{y},x,\bar{z})=s_4.$$

这些群元与 D_2 群的群元组成 D_{2d}群，群的阶是 $g=4n=8$，这八个群元分成五类，其中 E 及 c_{2z} 各自成一类，c_{2x} 及 c_{2y} 成一类，s_4 及 s_4^3 成一类，两个垂直镜象成一类.

(27) D_{3d}　这个群由群元 c_{3z}、c_{2x} 及 σ_{d_1} 生成，σ_{d_1} 的镜面平分 x 轴与 c'_2 轴之间的夹角. 即 $\sigma_{d_1}\left(\frac{x}{2}+\frac{\sqrt{3}}{2}y,\frac{\sqrt{3}}{2}x-\frac{y}{2},z\right)$. 除了 D_3 群的六个群元外，还有以下六个群元.

$$c_{3z}\sigma_{d_1}(\bar{x},y,z)=\sigma_{yz}=Ic_{2x},$$

$$c_{3z}^2\sigma_{d_1}\left(\frac{x}{2}-\frac{\sqrt{3}}{2}y,-\frac{\sqrt{3}}{2}x-\frac{y}{2},z\right)=\sigma_6=Ic'_2,$$

$$c_{3z}^3\sigma_{d_1}=\sigma_{d_1}\left(\frac{x}{2}+\frac{\sqrt{3}}{2}y,\frac{\sqrt{3}}{2}x-\frac{y}{2},z\right)=Ic''_2,$$

$$c_{2x}\sigma_{d_1}\left(\frac{x}{2}+\frac{\sqrt{3}}{2}y,-\frac{\sqrt{3}}{2}x+\frac{y}{2},\bar{z}\right)=Ic_{3z},$$

$$c'_2\sigma_{d_1}\left(\frac{x}{2}-\frac{\sqrt{3}}{2}y,\frac{\sqrt{3}}{2}x+\frac{y}{2},\bar{z}\right)=Ic_{3z}^2,\quad c''_2\sigma_{d_1}(\bar{x},\bar{y},\bar{z})=I.$$

可见

$$D_{3d}=D_3\otimes C_i$$

D_{3d}群共有六类，除 D_3 群的三类外，上面的六个群元亦形成三类：I；Ic'_2 及 Ic''_2；Ic_{3z} 及 Ic_{3z}^2.

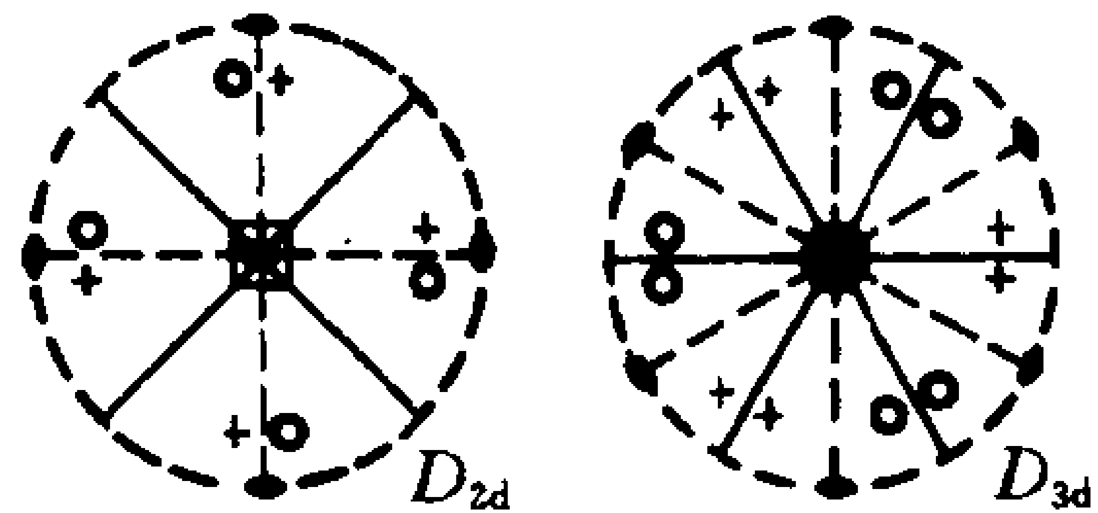


图 4.10　D_{nd}群的极射投影图

立方体群　在可能的第一类晶体点群中，还有 T 群及 O 群. 这些群并不存在主轴，但却存在互相垂直的等价轴，所以，这些群是描述正多面体的对称性的群. 业已证明，在三维空间中，仅有五种正多面体是可能的[2]. 图 4.11 画出了这些正多面体的示意图. 由于立方体的六个面心是镶嵌其中的正八面体的六个顶角(如图 4.12)，所以，它们属同一点群. 正十二面体与正二十面体属同一点群，但由于晶体不存在五度轴的

对称性,所以,这两种多面体结构不可能是晶体所具有的.

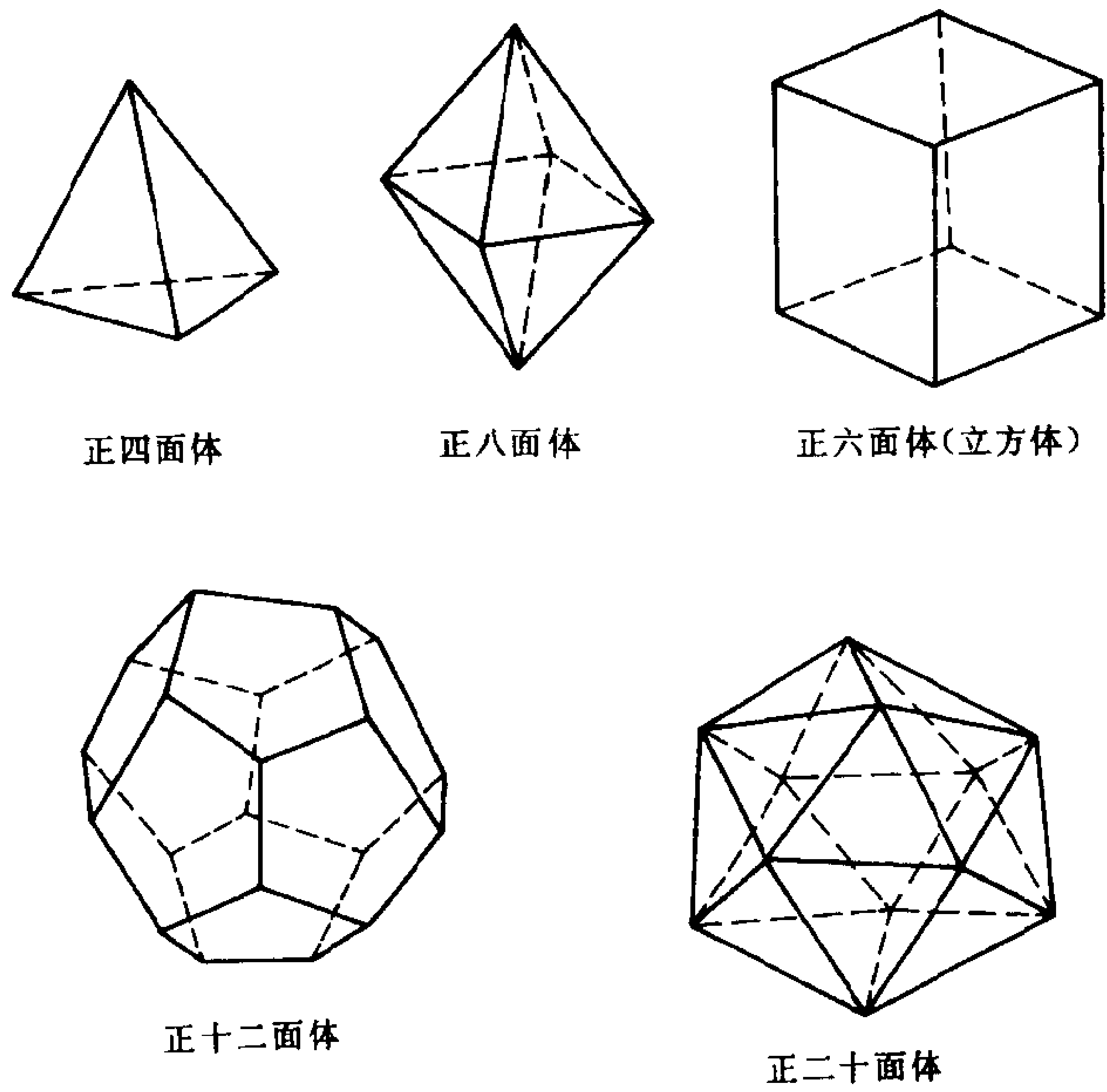


图 4.11　三维空间中可能存在的正多面体

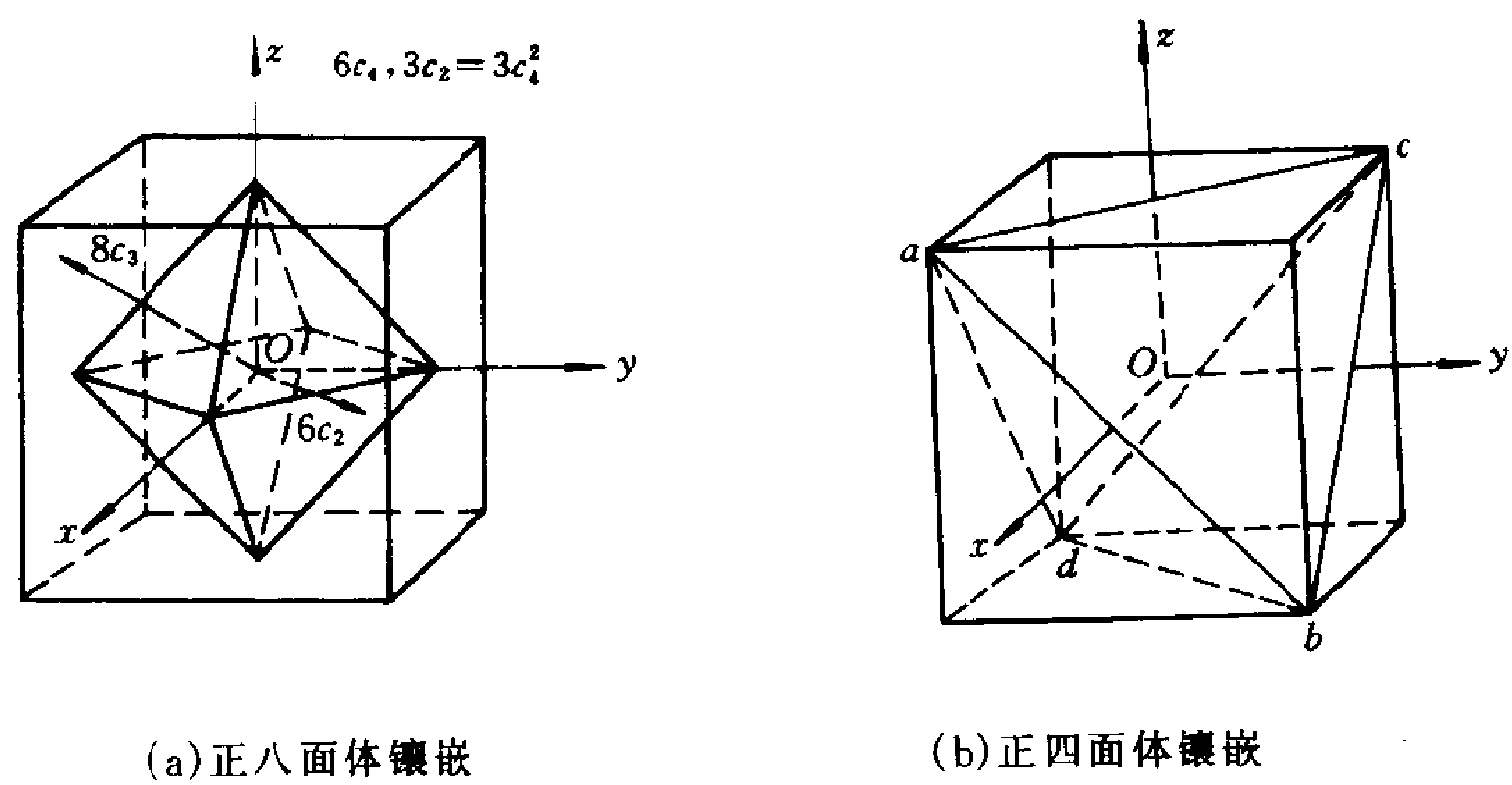


图 4.12　镶嵌在立方体中的正八面体及正四面体

(28) T 群　T 群含有三个极点星(2,6),(3,4)及(3,4),即具有三个二度轴及四个三度轴,只有 12 个群元.这是使正四面体自身重合的全部正当转动构成的群,故亦称正四面体群.

坐标的选取如图 4.12(b)中那样,三个二度轴就是坐标轴 x,y,z 轴,四个三度转轴就是立方体的空间对角线.由于绕三度轴的转动使三个二度轴彼此重合,所以,所有绕二度轴的转动成一类;绕二度轴的转动使四个三度轴彼此重合,所以是等价轴.这样,T 群的十二个群元就分成四类:$E;3c_2;4c_3;4c_3^{-1}$.

(29) T_d 群　这个群是由使正四面体自身重合的全部操作组成的,这些操作包括了正当转动与非正当转动.所以,T_d 群是完全的正四面体群.它包含了 T 群的十二个群元;还包含六个垂直于立方体面并包含正四面体一个边(如图 4.11(b)中的 ac 或 ab 等)的对角镜面 σ_d;还存在 Ic_{4x},Ic_{4y},Ic_{4z} 及其逆 Ic_{4x}^{-1},Ic_{4y}^{-1} 及 Ic_{4z}^{-1}(也可表示为 $3s_4$ 及 $3s_4^{-1}$).所以,T_d 群共有 24 个群元,分成五类:$E;8c_3;3c_2;6Ic_4$ 及 $6\sigma_d$.

(30) T_h 群　$T_h=T\otimes C_i$,由于正四面体不存在反映中心,所以,这个群不是正四面体的对称性群.T_h 群共有 24 个群元,分成八类:T 群中的四类及 $I;3Ic_2;4Ic_3;4Ic_3^{-1}=4Ic_3^2$.

(31) O 群　O 群有三个极点星(2,12),(3,8)及(4,6).这表明 O 群具有六个二度轴,四个三度及三个四度轴,共有 24 个群元.O 群的二十四个群元就是使简立方体自身重合的全部正当转动.由于正八面体与简立方体的对称性相同,所以,O 群亦称八面体群.现将 O 群各群元的分类及对坐标的影响列于下面(按逆时针方向转动):

类	群　元	操　作
$1c_1$	$E(x,y,z)$	不动
$3c_2$	$c_{2x}(x,\bar{y},\bar{z})$	绕 x 轴转动 π 角
	$c_{2y}(\bar{x},y,\bar{z})$	绕 y 轴转动 π 角

类	群元	操作
$3c_2$	$c_{2z}(\bar{x},\bar{y},z)$	绕 z 轴转动 π 角
$6c'_2$	$c_{2xy}(y,x,\bar{z})$	绕 $\boldsymbol{i}+\boldsymbol{j}$ 轴转动 π 角
	$c_{2x\bar{y}}(\bar{y},\bar{x},\bar{z})$	绕 $\boldsymbol{i}-\boldsymbol{j}$ 轴转动 π 角
	$c_{2xz}(z,\bar{y},x)$	绕 $\boldsymbol{i}+\boldsymbol{k}$ 轴转 π 角
	$c_{2x\bar{z}}(\bar{z},\bar{y},\bar{x})$	绕 $\boldsymbol{i}-\boldsymbol{k}$ 轴转 π 角
	$c_{2yz}(\bar{x},z,y)$	绕 $\boldsymbol{j}+\boldsymbol{k}$ 轴转 π 角
	$c_{2y\bar{z}}(\bar{x},\bar{z},\bar{y})$	绕 $\boldsymbol{j}-\boldsymbol{k}$ 轴转 π 角
$8c_3$	$c_{3xyz}(z,x,y)$	绕 $\boldsymbol{i}+\boldsymbol{j}+\boldsymbol{k}$ 轴转$\frac{2\pi}{3}$角
	$c_{3xyz}^{-1}(y,z,x)$	绕 $\boldsymbol{i}+\boldsymbol{j}+\boldsymbol{k}$ 轴转 $-\frac{2\pi}{3}$角
	$c_{3\bar{x}y\bar{z}}(z,\bar{x},\bar{y})$	绕 $-\boldsymbol{i}+\boldsymbol{j}-\boldsymbol{k}$ 轴转$\frac{2\pi}{3}$角
	$c_{3\bar{x}y\bar{z}}^{-1}(\bar{y},\bar{z},x)$	绕 $-\boldsymbol{i}+\boldsymbol{j}-\boldsymbol{k}$ 轴转 $-\frac{2\pi}{3}$角
	$c_{3x\bar{y}\bar{z}}(\bar{z},\bar{x},y)$	绕 $\boldsymbol{i}-\boldsymbol{j}-\boldsymbol{k}$ 轴转$\frac{2\pi}{3}$角
	$c_{3x\bar{y}\bar{z}}^{-1}(\bar{y},z,\bar{x})$	绕 $\boldsymbol{i}-\boldsymbol{j}-\boldsymbol{k}$ 轴转 $-\frac{2\pi}{3}$角
	$c_{3\bar{x}\bar{y}z}(\bar{z},x,\bar{y})$	绕 $-\boldsymbol{i}-\boldsymbol{j}+\boldsymbol{k}$ 轴转$\frac{2\pi}{3}$角
	$c_{3\bar{x}\bar{y}z}^{-1}(y,\bar{z},\bar{x})$	绕 $-\boldsymbol{i}-\boldsymbol{j}+\boldsymbol{k}$ 轴转 $-\frac{2\pi}{3}$角
$6c_4$	$c_{4x}(x,\bar{z},y)$	绕 x 轴转$\frac{\pi}{2}$角
	$c_{4x}^{-1}(x,z,\bar{y})$	绕 x 轴转 $-\frac{\pi}{2}$角
	$c_{4y}(z,y,\bar{x})$	绕 y 轴转$\frac{\pi}{2}$角
	$c_{4y}^{-1}(\bar{z},y,x)$	绕 y 轴转 $-\frac{\pi}{2}$角
	$c_{4z}(\bar{y},x,z)$	绕 z 轴转$\frac{\pi}{2}$角
	$c_{4z}^{-1}(y,\bar{x},z)$	绕 z 轴转 $-\frac{\pi}{2}$角

(32) O_h 群　$O_h=O\otimes C_i$,其群元是使简立方体(或正八面体)自身重合的一切对称操作. O_h 群是晶体点群中最大的一个群,共有 48 个群元,分成十类,其中有五类、二十四个群元是 O 群的,其余的二十四个元列于下(有关坐标及反射面,参看图 4.12(b)):

类	群元	操作
$1Ic_1$	$I(\bar{x},\bar{y},\bar{z})$	中心反演
$3Ic_2(\sigma)$	$Ic_{2x}(\bar{x},y,z)=\sigma_{yz}$	在 yz 面上的反射
	$Ic_{2y}(x,\bar{y},z)=\sigma_{xz}$	在 xz 面上的反射
	$Ic_{2z}(x,y,\bar{z})=\sigma_{xy}$	在 xy 面上的反射
$6Ic_2'(\sigma_d)$	$Ic_{2xy}(\bar{y},\bar{x},z)$	在含 z 轴过 ac 的面上的反射
	$Ic_{2x\bar{y}}(y,x,z)$	在含 z 轴过 db 的面上的反射
	$Ic_{2xz}(\bar{z},y,\bar{x})$	在含 y 轴过 cb 的面上的反射
	$Ic_{2x\bar{z}}(z,y,x)$	在含 y 轴过 ad 的面上的反射
	$Ic_{2yz}(x,\bar{z},\bar{y})$	在含 x 轴过 ab 的面上的反射
	$Ic_{2y\bar{z}}(x,z,y)$	在含 x 轴过 cd 的面上的反射
$8Ic_3$	$Ic_{3xyz}(\bar{z},\bar{x},\bar{y})$	绕 $\boldsymbol{i}+\boldsymbol{j}+\boldsymbol{k}$ 轴转$\frac{2\pi}{3}$后接着反演
	$Ic_{3xyz}^{-1}(\bar{y},\bar{z},\bar{x})$	绕 $\boldsymbol{i}+\boldsymbol{j}+\boldsymbol{k}$ 轴转 $-\frac{2\pi}{3}$后接着反演
	$Ic_{3\bar{x}y\bar{z}}(\bar{z},x,y)$	绕 $-\boldsymbol{i}+\boldsymbol{j}-\boldsymbol{k}$ 轴转$\frac{2\pi}{3}$角后接着反演
	$Ic_{3\bar{x}y\bar{z}}^{-1}(y,z,\bar{x})$	绕 $-\boldsymbol{i}+\boldsymbol{j}-\boldsymbol{k}$ 轴转 $-\frac{2\pi}{3}$角后接着反演
	$Ic_{3x\bar{y}\bar{z}}(z,x,\bar{y})$	绕 $\boldsymbol{i}-\boldsymbol{j}-\boldsymbol{k}$ 轴转$\frac{2\pi}{3}$角后接着反演
	$Ic_{3x\bar{y}\bar{z}}^{-1}(y,\bar{z},x)$	绕 $\boldsymbol{i}-\boldsymbol{j}-\boldsymbol{k}$ 轴转 $-\frac{2\pi}{3}$角后接着反演
	$Ic_{3\bar{x}\bar{y}z}(z,\bar{x},y)$	绕 $-\boldsymbol{i}-\boldsymbol{j}+\boldsymbol{k}$ 轴转$\frac{2\pi}{3}$角后接着反演
	$Ic_{3\bar{x}\bar{y}z}^{-1}(\bar{y},z,x)$	绕 $-\boldsymbol{i}-\boldsymbol{j}+\boldsymbol{k}$ 轴转 $-\frac{2\pi}{3}$角后接着反演

类	群元	操作
$6Ic_4$	$Ic_{4x}(\bar{x},z,\bar{y})$	绕 x 轴转 $\frac{\pi}{2}$ 角后接着反演
	$Ic_{4x}^{-1}(\bar{x},\bar{z},y)$	绕 x 轴转 $-\frac{\pi}{2}$ 角后接着反演
	$Ic_{4y}(\bar{z},\bar{y},x)$	绕 y 轴转 $\frac{\pi}{2}$ 角后接着反演
	$Ic_{4y}^{-1}(z,\bar{y},\bar{x})$	绕 y 轴转 $-\frac{\pi}{2}$ 角后接着反演
	$Ic_{4z}(y,\bar{x},\bar{z})$	绕 z 轴转 $\frac{\pi}{2}$ 角后接着反演
	$Ic_{4z}^{-1}(\bar{y},x,\bar{z})$	绕 z 轴转 $-\frac{\pi}{2}$ 角后接着反演

至此,我们将 32 个晶体点群全部列出来了.在这 32 个点群中,除正六面体群 O_h 及正六角柱群 D_{6h} 是相互无关的两个群外,其余的 30 个点群都是 O_h 群或 D_{6h} 群的子群,这种关系从图 4.12 看得十分清楚.图中每一个群都用线与其子群联接,用虚线联接的子群是非正规子群.

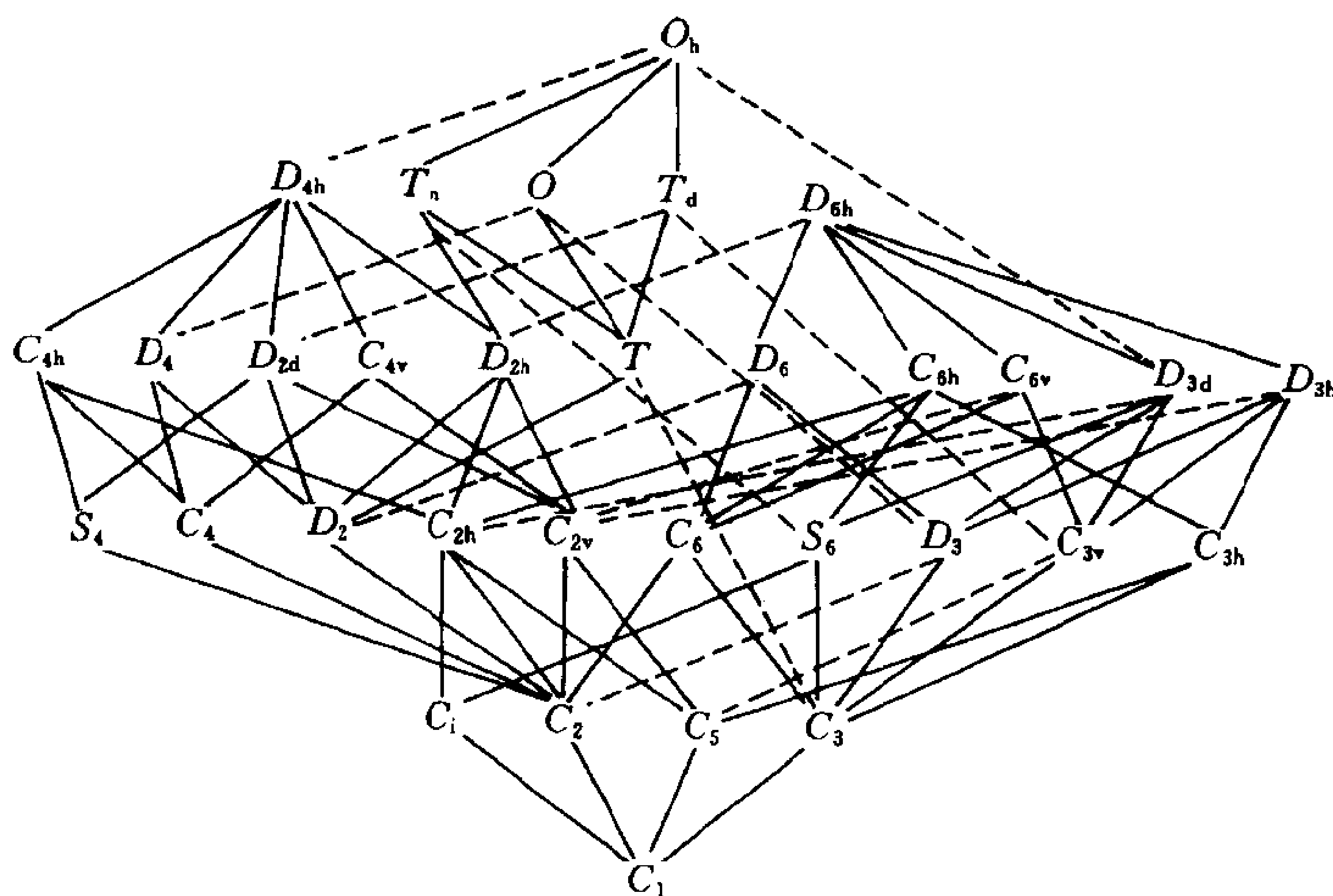


图 4.13　32 个点群间的关系[13]

§4.3.2　32 个点群的符号及所属晶系

在列出 32 个点群时，我们用熊夫利符号来标记．在结晶学上则采用国际符号．此外，还有一种萨博尼可夫(Shubnikov)符号．我们将 32 个点群按七个晶系用三种符号列出，然后稍作解释．

表 4.2　按晶系以不同符号表示的 32 个晶体点群

晶系	熊夫利符号	萨博尼可夫符号	国际符号
三斜	C_1	1	1
	* $C_i(S_2)$	$\bar{2}$	$\bar{1}$
单斜	* C_{2h}	$2:m$	$2/m$
	C_2	2	2
	$C_s=C_{1h}$	m	m
正交	* D_{2h}	$m\cdot2:m$	mmm
	D_2	$2:2$	222
	C_{2v}	$2\cdot m$	$mm2$ 或 $2mm$
三角	* D_{3d}	$m\cdot3:m$	$\bar{6}\,m2$ 或 $\bar{6}\,2m$
	D_3	$3:2$	32
	C_{3v}	$3\cdot m$	$3m$
	S_6	6	$\bar{3}$
	C_3	3	3
正方	* D_{4h}	$m\cdot4:m$	$4/mmm$
	D_4	$4:2$	422 或 42
	C_{4v}	$4\cdot m$	$4mm$
	C_{4h}	$4:m$	$4/m$
	D_{2d}	$4\cdot m$	$\bar{4}\,2m$
	S_4	4	$\bar{4}$
	C_4	4	4

续表

晶系	熊夫利符号	萨博尼可夫符号	国际符号
六角	* D_{6h}	$m\cdot 6:m$	$6/mmm$
	D_6	6:2	622 或 62
	C_{6v}	$6\cdot m$	$6mm$
	C_{6h}	$6:m$	$6/m$
	D_{3h}	$\bar{6}\cdot m$	$\bar{3}\ m$
	C_{3h}	$3:m$	$\bar{6}$
	C_6	$\bar{6}$	6
立方	* O_h	$\bar{6}/\bar{4}$	$m3m$
	O	3/4	432 或 43
	T_d	$3/\bar{4}$	$\bar{4}3m$
	T_h	$\bar{6}/2$	$m3$
	T	3/2	23

表中带 * 的群是该晶系最大的点群

在萨博尼可夫符号系统中，以 n 表示 n 度转动轴，于是 C_1 群用 1，C_2 群用 2，……表示. 旋转反演轴则用带横杠的数字表示，如 $C_i=S_2$ 就写作 $\bar{2}$，S_4 则用 $\bar{4}$表示…….用字母 m 表示存在镜象平面，所以 $C_s=C_{1h}$用 m 来表示.

当一个点群不仅包含一种对称元素时，就将各对称元素放在一起，并用另外三个符号表明各对称元素的相对取向. 单点"·"用来表示两个对称元素是平行的，例如 C_{2v}就记作 $2\cdot m$；用冒号(双点)":"表示两个对称元素是互相垂直的，例如 3:2 表示这个群包含了相互垂直的三度轴及二度轴，这个群就是在熊夫利符号中的 D_3 群，类似地，记号 $3:m$ 表示这个群含有垂直于三度轴的镜面，这就是 C_{3h}群；一条斜线"/"表示群中所包含的两个轴彼此并不垂直，例如 3/2 表示群中的三度轴与二度轴并不垂

直，这就是 T 群.

在结晶学上最常用的是国际符号.在这种符号系统中，一个符号上端加一横杠表示这个符号所代表的操作与中心反演的乘积，于是，$\bar{1}$ 就是 C_i 群. m 用来表示镜面，所以 m 就是 C_{1h}群. 但 S_6 记作 $\bar{3}$ ($S_6 = C_3 \otimes C_i$)，而 C_{3h}却记作 $\bar{6}$.原因在于熊夫利符号中，定义 $s_n = c_n\sigma_h$，而在国际符号中则定义 $s_n = c_n I$. 于是

$$s_6 = c_6\sigma_h = c_6c_2I = c_6^4I = c_3^2I = c_3^{-1}I = \bar{3}$$

$$s_4 = c_4\sigma_h = c_4c_2I = c_4^3I = c_4^{-1}I = \bar{4}$$

$$s_3 = c_3\sigma_h = c_3c_2I = c_6^5I = c_6^{-1}I = \bar{6}$$

$$s_2 = c_2\sigma_h = c_2c_2I = c_1I = \bar{1}$$

符号之间的斜线“/”表示这包含了一个与转动轴垂直的镜面，于是 C_{2h}就用 $2/m$ 来表示，C_{4h}用 $4/m$ 表示. 若对称面并不垂直于转动轴，则两个符号之间不附加任何记号. 例如 C_{3v}就用 $3m$ 表示，但 C_{4v}及 C_{6v}则用 $4mm$ 及 $6mm$ 来表示，原因就在于这两个群中的垂直镜面是分属两类的，而且都不与主轴垂直. D_{4h}用 $4/mmm$表示，D_{6h}用 $6/mmm$ 表示，因为在这两个群中共有三类镜面，其中一类垂直于主轴，而另两类则不垂直于主轴.

D_2 群用 222 表示，因为这个群具有三个互相垂直而又不等价的二度轴. D_4 及 D_6 就用 422 及 622 表示，而 D_3 则用 32 表示，因为在 D_3 群中所有的二度轴属同一类. 对称轴之间不加任何符号而只是并排列出，这表明在国际符号中并不区分转动轴是否相互垂直. 另外，在存在主轴的那 27 个点群中，用国际符号来书写时，总是将主轴放在前头. 对于不存在主轴的立方体群，开头的符号就不一定是主轴了，例如 O_h 群用 $m3m$ 表示，只写出了三度轴和强调了存在两类不等价的镜面. 对 T 群则记作 23.

§4.4 点群的特征标表

上节已经得到了32个晶体点群的群元数及其类的结构，再由式(2.10－9)及式(2.9－11)即可确定一个点群的不可约表示数，以及每个不可约表示的维数．利用第二章第11节的方法，即可确定每个点群的特征标表．利用投影算符从任意函数中选出不可约表示的基函数，再应用式(2.4－8)及式(2.4－6)，即可求得该不可约表示的表示矩阵．事实上，前人已完成了这些工作，并列成表格，在许多参考书中都能找到．在这里，只对点群的特征标表作些必要的说明，以便在工作中能正确使用特征标表．

阿贝尔群的特征标表　在32个点群中有16个点群是阿贝尔群，它们是C_i、C_{1h}、$C_n(n=1、2、3、4、6)$、$C_{nh}(n=2、3、4、6)$、D_2、S_4、S_6、C_{2v}及D_{2h}．

由于阿贝尔群的类数等于群的阶，所以，所有的不可约表示都是1×1阶的．$\boldsymbol{D}(A)$可当作数处理．这样，表示矩阵就与特征标相合．由于点群的任何群元的阶都是有限的，因此，所有群元的特征标都是1的根．例如，群元的阶是2，则$A^2=E$，于是，$D(A^2)=[D(A)]^2=[\chi(A)]^2=1$，所以$\chi(A)=\pm 1$．而当$A^3=E$时，则$D(A)=\chi(A)=e^{2\pi i l/3}(l=1、2、3)$．因此，在一般情况下，群元的阶为$h$，即$A^h=E$，$D(A)=\chi(A)=e^{2\pi i l/h}$，$(l=1,\cdots,h)$．这样，阿贝尔群中的任一元的特征标都可求得，所取的l不同就相应于不同的不可约表示．例如点群$C_2=\{E,c_2\}$，有两个不可约表示．$\chi(E)=1$，对两个不可约表示都成立，$\chi(c_2)=e^{2\pi i l/2}$，$l=1,2$．$l=1$时，$\chi(c_2)=-1$，$l=2$时，$\chi(c_2)=1$，于是，C_2群的特征标表为

C_2	E	c_2
A	1	1
B	1	－1

有了特征标表，利用投影算符即可从任意函数中求得各不可约表示的基函数．但对于简单的群，可以根据群元作用在坐标函数上的变换性质来获得各不可约表示的基函数．例如，对于轴转动群C_n，将主轴取作坐标系的z轴，于是，函数x、y、z及$e^{il\varphi}$($l=1,\cdots,n$，φ是在xy平面上从x轴算起的极角)均可作为不可约表示的基函数．例如C_2群，A表示是恒等表示，即C_2中各元作用于基函数后不变，所以这个不可约表示A的基可以是1、z或$f(z)$、$f(x^2,y^2)$等等．可取$e^{i\varphi}$、x或y的奇次幂函数作为B表示的基函数，因为$P_{c_2}e^{i\varphi}=e^{i(\varphi-\pi)}=-e^{i\varphi}$，而$P_{c_2}x=-x$，$P_{c_2}y=-y$．所以在$B$表示中，$c_2$的特征标是$-1$．对稍微大一点的群亦可用类似的方法求各不可约表示的特征标及基函数．例如C_{2h}群有4个元$\{E,c_2,\sigma_h,I\}$，所以有4个不可约表示，而且每个元的阶都是2，所以所有的特征标都应是±1；又由于任两个非恒等元的乘积就是第三个元，所以在各不可约表示中各元的特征标只有两种可能性，要么全部群元的特征标均为$+1$，要么有两个群元的特征标是$+1$，其余两个是-1，这样，就可得到C_{2h}的特征标表如下：

C_{2h}		E	c_2	σ_h	I
x^2,y^2,z^2,xy,	A_g	1	1	1	1
z,	A_u	1	1	-1	-1
xz,yz,	B_g	1	-1	-1	1
x,y,	B_u	1	-1	1	-1

点群的特征标表　下面给出的特征标表中，除了32个晶体点群外，还给出了某些分子点群的特征标表（如具有五度转轴的以及属C_∞的点群），群的符号除沿用熊夫利符号外，还用国际符号来标记（用括号括起来）．一维表示用A及B标记．若绕主轴转动的群元的特征标是$+1$，这个不可约表示就用A标志，若为-1则用B标记．二维表示用E、三维表示用T标记．若存

在反演对称性，则用下标 g 表示对反演是对称的，用下标 u 表示对反演是反对称的，这个规则，无论对一维、二维及三维表示都是一样的.

在表中还给出了不可约表示的基函数的变换性质，这种性质既用坐标 x、y、z 的各种双线性组合也用无限小的转动 R_z、R_y 及 R_x 来表示，其中 x、y、z 双线性组合函数，就是 $l=0$，$l=1$ 及 $l=2$ 的球谐函数，例如 $2z^2-x^2-y^2$（可简化为 z^2）就是 $l=2, m=0$ 的球谐函数.

某些点群（如 C_3、C_4、C_5、…）本来只有一维表示，但却标出它们具有二维表示. 原因在于这两个一维表示是互为共轭的不等价表示，当存在时间反演对称性时，它们必为简并的. 因此，习惯上将它的集总在一起成为一个二维表示. 有关时间反演对称性的问题将在后面的有关章节讨论.

表 4.3　32 个点群的特征标表[3]

C_1 (1)	E
A	1

C_2 (2)			E	c_2
x^2, y^2, z^2, xy	R_z, z	A	1	1
xz, yz	x, y R_x, R_y	B	1	-1

C_3 (3)			E	c_3	c_3^2	
x^2+y^2, z^2	R_z, z	A	1	1	1	
(xz, yz) (x^2-y^2, xy)	(x, y) (R_x, R_y)	E	$\begin{cases}1\\1\end{cases}$	ω ω^2	ω^2 ω	$\omega=e^{2\pi i/3}$

C_4 (4)			E	c_2	c_4	c_4^3
x^2+y^2, z^2	R_z, z	A	1	1	1	1
x^2-y^2, xy		B	1	1	-1	-1
(xz, yz)	(x, y) (R_x, R_y)	E	$\begin{cases}1\\1\end{cases}$	-1 -1	i $-$i	$-$i i

C_5 (5)			E	c_5	c_5^2	c_5^3	c_5^4	
x^2+y^2, z^2	R_z, z	A	1	1	1	1	1	
(xz, yz)	(x, y) (R_x, R_y)	E'	$\begin{cases}1 & \omega & \omega^2 & \omega^3 & \omega^4 \\ 1 & \omega^4 & \omega^3 & \omega^2 & \omega\end{cases}$					$\omega = e^{2\pi i/5}$
(x^2-y^2, xy)		E''	$\begin{cases}1 & \omega^2 & \omega^4 & \omega & \omega^3 \\ 1 & \omega^3 & \omega & \omega^4 & \omega^2\end{cases}$					

C_6 (6)			E	c_6	c_3	c_2	c_3^2	c_6^5	
x^2+y^2, z^2	R_z, z	A	1	1	1	1	1	1	
		B	1	−1	1	−1	1	−1	
(xz, yz)	(x, y) (R_x, R_y)	E'	$\begin{cases}1 & \omega & \omega^2 & \omega^3 & \omega^4 & \omega^5 \\ 1 & \omega^5 & \omega^4 & \omega^3 & \omega^2 & \omega\end{cases}$						$\omega = e^{2\pi i/4}$
(x^2-y^2, xy)		E''	$\begin{cases}1 & \omega^2 & \omega^4 & 1 & \omega^2 & \omega^4 \\ 1 & \omega^4 & \omega^2 & 1 & \omega^4 & \omega^2\end{cases}$						

$C_{2v}(2mm)$			E	c_2	σ_v	σ'_v
x^2, y^2, z^2	z	A_1	1	1	1	1
xy	R_z	A_2	1	1	−1	−1
xz	R_y, x	B_1	1	−1	1	−1
yz	R_x, y	B_2	1	−1	−1	1

$C_{3v}(3m)$			E	$2c_2$	$3\sigma_v$
x^2+y^2, z^2	z	A_1	1	1	1
	R_z	A_2	1	1	−1
(x^2-y^2, xy) (xz, yz)	(x, y) (R_x, R_y)	E	2	−1	0

$C_{4v}(4mm)$			E	c_2	$2c_4$	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$
x^2+y^2, z^2	z	A_1	1	1	1	1	1
	R_z	A_2	1	1	1	−1	−1
x^2-y^2		B_1	1	1	−1	1	−1
xy		B_2	1	1	−1	−1	1
(xz, yz)	(x, y) (R_x, R_y)	E	2	−2	0	0	0

$C_{5v}(5m)$			E	$2c_5$	$2c_5^2$	$5\sigma_v$	
x^2+y^2, z^2	z	A_1	1	1	1	1	
	R_z	A_2	1	1	1	−1	
(xz, yz)	(x, y) (R_x, R_y)	E_1	2	$2\cos x$	$2\cos 2x$	0	$x = \frac{2\pi}{5}$
(x^2-y^2, xy)		E_2	2	$2\cos 2x$	$2\cos 4x$	0	

$C_{6v}(6mm)$			E	c_2	$2c_3$	$2c_6$	$3\sigma_d$	$3\sigma_v$
x^2+y^2, z^2	z	A_1	1	1	1	1	1	1
	R_z	A_2	1	1	1	1	−1	−1
		B_1	1	−1	1	−1	−1	1
		B_2	1	−1	1	−1	1	−1
(xz, yz)	(x, y) (R_x, R_y)	E_1	2	−2	−1	1	0	0
(x^2-y^2, xy)		E_2	2	2	−1	−1	0	0

$C_{1h}(m)$			E	σ_h
x^2, y^2, z^2, xy	R_z, x, y	A'	1	1
xz, yz	R_x, R_y, z	A''	1	−1

$C_{2h}(2/m)$			E	c_2	σ_h	I
x^2, y^2, z^2, xy	R_z	A_g	1	1	1	1
	z	A_u	1	1	−1	−1
xz, yz	R_x, R_y	B_g	1	−1	−1	1
	x, y	B_u	1	−1	1	−1

$C_{3h}=C_3\otimes\sigma_h(\bar{6})$			E	c_3	c_3^2	σ_h	s_3	$\sigma_h c_3^2=s_3^{-1}$	
x^2+y^2, z^2	R_z	A'	1	1	1	1	1	1	
	z	A''	1	1	1	−1	−1	−1	
(x^2-y^2, xy)	(x, y)	E'	$\begin{cases}1\\1\end{cases}$	ω ω^2	ω^2 ω	1 1	ω ω^2	ω^2 ω	$\omega=e^{2\pi i/3}$
(xz, yz)	(R_x, R_y)	E''	$\begin{cases}1\\1\end{cases}$	ω ω^2	ω^2 ω	−1 −1	$-\omega$ $-\omega^2$	$-\omega^2$ $-\omega$	

$C_{4h}=C_4\otimes C_i \quad (4/m)$

$C_{5h}=C_5\otimes C_{1h} \quad (\overline{10})$

$C_{6h}=C_6\otimes C_i \quad (6/m)$

$S_2(\bar{1})$			E	I
$x^2, y^2, z^2, xy, xz, yz$	R_x, R_y, R_z	A_g	1	1
	x, y, z	A_u	1	−1

$S_4(\bar{4})$			E	c_2	s_4	s_4^3
x^2+y^2, z^2	R_z	A	1	1	1	1
	z	B	1	1	−1	−1
(xz, yz) (x^2-y^2, xy)	(x, y) (R_x, R_y)	E	$\begin{cases}1\\1\end{cases}$	−1 −1	i −i	−i i

$S_6 = C_3 \otimes C_i(\bar{3})$

$D_2(222)$			E	c_{2z}	c_{2y}	c_{2x}
x^2, y^2, z^2		A_1	1	1	1	1
xy	R_z, z	B_1	1	1	−1	−1
xz	R_y, y	B_2	1	−1	1	−1
yz	R_x, x	B_3	1	−1	−1	1

$D_3(32)$			E	$2c_3$	$3c_2^1$
x^2+y^2, z^2		A_1	1	1	1
	R_z, z	A_2	1	1	−1
(xz, yz) (x^2-y^2, xy)	(x, y) (R_x, R_y)	E	2	−1	0

$D_4(422)$			E	$c_2 = c_4^2$	$2c_4$	$2c'_2(c_{2x}, c_{2y})$	$2c''_2$
x^2+y^2, z^2		A_1	1	1	1	1	1
	R_z, z	A_2	1	1	1	−1	−1
x^2-y^2		B_1	1	1	−1	1	−1
xy		B_1	1	1	−1	−1	1
(xz, yz)	(x, y) (R_x, R_y)	E	2	−2	0	0	0

$D_5(52)$			E	$2c_5$	$2c_5^2$	$5c'_2$	
x^2+y^2, z^2		A_1	1	1	1	1	
	R_z, z	A_2	1	1	1	−1	$x = \frac{2\pi}{5}$
(xy, yz)	(x, y) (R_x, R_y)	E_1	2	$2\cos x$	$2\cos 2x$	0	
(x^2-y^2, xy)		E_2	2	$2\cos 2x$	$2\cos 4x$	0	

$D_6(622)$			E	c_2	$2c_3$	$2c_6$	$3c'_2$	$3c''_2$
x^2+y^2, z^2		A_1	1	1	1	1	1	1
	R_z, z	A_2	1	1	1	1	−1	−1
		B_1	1	−1	1	−1	1	−1
		B_2	1	−1	1	−1	−1	1
(xz, yz)	(x, y) (R_x, R_y)	E_1	2	−2	−1	1	0	0
(x^2-y^2, xy)		E_2	2	2	−1	−1	0	0

$D_{2d}(\bar{4}2m)$			E	c_2	$2s_4$	$2c'_2$	$2\sigma_d$
x^2+y^2, z^2		A_1	1	1	1	1	1
	R_z	A_2	1	1	1	−1	−1
x^2-y^2		B_1	1	1	−1	1	−1
xy	z	B_2	1	1	−1	−1	1
(xz, yz)	(x, y) (R_x, R_y)	E	2	−2	0	0	0

$D_{3d}=D_3\otimes C_i(\bar{3}m)$

$D_{2h}=D_2\otimes C_i(mmm)$

$D_{3h}=D_3\otimes C_{1h}(\bar{6}m2)$			E	σ_h	$2c_3$	$2s_3$	$3c'_2$	$3\sigma_v$
x^2+y^2, z^2		A'_1	1	1	1	1	1	1
	R_z	A'_2	1	1	1	1	−1	−1
		A''_1	1	−1	1	−1	1	−1
		A''_2	1	−1	1	−1	−1	1
(x^2-y^2, xy)	(x, y)	E'	2	2	−1	−1	0	0
(xz, yz)	(R_x, R_y)	E''	2	−2	−1	1	0	0

$D_{4h}=D_4\otimes C_i\quad(4/mmm)$

$D_{5h}=D_5\otimes C_{1h}\quad(\overline{10}m2)$

$D_{6h}=D_6\otimes C_i\quad(6/mmm)$

$T(23)$		E	$3c_2$	$4c_3$	$4c_3^{-1}$	
	A	1	1	1	1	
	E	$\begin{cases}1\\1\end{cases}$	1 1	ω ω^2	ω^2 ω	$\omega=e^{2\pi i/2}$
(R_x, R_y, R_z) (x, y, z)	T	3	−1	0	0	

$T_h=T\otimes C_i\quad(m3)$

$O(432)$		E	$8c_3$	$3c_2=3c_4^2$	$6c'_2$	$6c_4$
	A_1	1	1	1	1	1
	A_2	1	1	1	−1	−1
$(x^2-y^2, 3z^2-r^2)$	E	2	−1	2	0	0
(R_x, R_y, R_z) (x, y, z)	T_1	3	0	−1	−1	1
(xy, yz, zx)	T_2	3	0	−1	1	−1

$O_h=O\otimes C_i(m3m)$

$T_d(\bar{4}3m)$		E	$8c_3$	$3c_2'$	$6\sigma_d$	$6Ic_4$
	A_1	1	1	1	1	1
	A_2	1	1	1	−1	−1
	E	2	−1	2	0	0
(R_x,R_y,R_z)	T_1	3	0	−1	−1	1
(x,y,z)	T_2	3	0	−1	1	−1

$C_{\infty v}(\infty m)$			E	$2c_\varphi$	σ_v
x^2+y^2,z^2	z	$A_1(\Sigma^+)$	1	1	1
	R_z	$A_2(\Sigma^-)$	1	1	−1
(xz,yz)	(x,y) (R_x,R_y)	$E_1(\Pi)$	2	$2\cos\varphi$	0
(x^2-y^2,xy)		$E_2(\Delta)$	2	$2\cos\varphi$	0
		…	…	…	…

$D_{\infty h}(\infty/mm)$			E	$2c_\varphi$	c_2'	I	$2Ic_\varphi$	Ic_2'
x^2+y^2,z^2		$A_{1g}(\Sigma_g^+)$	1	1	1	1	1	1
		$A_{1u}(\Sigma_u^-)$	1	1	1	−1	−1	−1
	R_z	$A_{2g}(\Sigma_g^+)$	1	1	−1	1	1	−1
	z	$A_{2u}(\Sigma_u^-)$	1	1	−1	−1	−1	1
(xz,yz)	(R_x,R_y)	$E_{1g}(\Pi_g)$	2	$2\cos\varphi$	0	2	$2\cos\varphi$	0
	(x,y)	$E_{1u}(\Pi_u)$	2	$2\cos\varphi$	0	−2	$-2\cos\varphi$	0
(x^2-y^2,xy)		$E_{2g}(\Delta_g)$	2	$2\cos2\varphi$	0	2	$2\cos2\varphi$	0
		$E_{2u}(\Delta_u)$	2	$2\cos2\varphi$	0	−2	$-2\cos2\varphi$	0
		…	…	…	…	…	…	…

§4.5 双 点 群[12,13]

如在第三章第5节导出双群 $SO^D(3)$时那样，我们也以 $\bar{E}$ 与晶体点群$G=\{R\}$的每一个群元作乘积，得到 g 个新的元$\{\bar{R}=\bar{E}R=R\bar{E}\}$，这些元与点群 G 原有的g 个元$\{R\}$放在一起，就组成与 G 相应的**双点群** $G^D=\{R\}+\{\bar{R}\}$，G^D 的阶为 $2g$. 原来的群 G 就称为**单群**[4][13].

群表 由于 $\bar{E}$ 的引入，使原属单群 G 的群元之间的乘积，在

双群 G^{D} 中发生了变化. 例如,在单群 G 中,$c_2c_2=E$,而在双群 G^{D} 中,$c_2c_2=\bar{E}$,$c_2^4=E$. 这表明,双群的群表不能直接从单群的群表导出. 为确定双群群元之间的群乘关系,只要确定点群群元$\{R\}$所对应的二维幺正表示$\{\boldsymbol{D}^{\frac{1}{2}}(R)\}$及$\{\boldsymbol{D}^{\frac{1}{2}}(\bar{R})\}$即可. 由于这些矩阵组成的群与双点群 G^{D} 同构,所以,由矩阵群的群乘即可确定双点群的群表.

如果点群的群元 R 是正当转动,可根据式(3.2-36)或(3.2-38)找出其相应的欧拉角 α、β、γ,然后代入式(3.3-15)或(3.5-2)(取 $j=\dfrac{1}{2}$),即可求得相应的 $\boldsymbol{D}^{\frac{1}{2}}(R)$及 $\boldsymbol{D}^{\frac{1}{2}}(\bar{R})$. 如果群元是非正当转动 S,则由式(3.1-45),可将其表为反演 I 与相应的正当转动的乘积,由于表示 $D^{\frac{1}{2}}$对反演是对称的[13],所以,由相应的正当转动所对应的 $D^{\frac{1}{2}}$即可确定该非正当转动 S 的二维幺正表示 $\boldsymbol{D}^{\frac{1}{2}}(S)$及 $\boldsymbol{D}^{\frac{1}{2}}(\bar{S})$. 例如 σ_{h} 可表为 Ic_{2z},求得的 $\boldsymbol{D}^{\frac{1}{2}}(c_{2z})$即为 $\boldsymbol{D}^{\frac{1}{2}}(\sigma_{\mathrm{h}})$.

下面以 C_2 群的双群 C_2^{D} 为例,做出双群的群表.

$$G=C_2=\{E,c_2\}$$
$$c_2c_2=\bar{E}$$
$$G^{\mathrm{D}}=C_2^{\mathrm{D}}=\{E,\bar{E},c_2,\bar{c}_2\}$$

相应的二维幺正表示 $\boldsymbol{D}^{\frac{1}{2}}$为

$$\boldsymbol{D}^{\frac{1}{2}}(E)=\begin{bmatrix}1 & 0\\0 & 1\end{bmatrix},\qquad \boldsymbol{D}^{\frac{1}{2}}(\bar{E})=\begin{bmatrix}-1 & 0\\0 & -1\end{bmatrix},$$
$$\boldsymbol{D}^{\frac{1}{2}}(c_2)=\begin{bmatrix}-\mathrm{i} & 0\\0 & \mathrm{i}\end{bmatrix},\qquad \boldsymbol{D}^{\frac{1}{2}}(\bar{c}_2)=\begin{bmatrix}\mathrm{i} & 0\\0 & -\mathrm{i}\end{bmatrix}.$$

于是,群表为

	E	c_2	$\bar{E}$	$\bar{c}_2$
E	E	c_2	$\bar{E}$	$\bar{c}_2$
c_2	c_2	$\bar{E}$	$\bar{c}_2$	E
$\bar{E}$	$\bar{E}$	$\bar{c}_2$	E	c_2
$\bar{c}_2$	$\bar{c}_2$	E	c_2	$\bar{E}$

如果像上表那样，将双群的群表分成四部分，则左上部的四分之一与右下部的四分之一完全相同，而左下部四分之一则与右上部四分之一完全相同；若将左上四分之一的群元都与 $\bar{E}$ 作乘积，就得到群表左下(亦是右上)的四分之一．所以，只要给出双群群表的左上四分之一，整个群表就确定了．由群表立即可以看出，双群虽然含有相应的单群的群元，但是，单群并非双群的子群．

类　双点群的类数不一定是相应的单群的类数的两倍，因为，有的群元 A 及 $\bar{A}$ 属同一类而不是分属两类；有的群元在单群中属同一类，但在双群中却又分属两类．所以要根据类的定义对双点群的群元重新分类．例如

(1) D_2^{D} 群　单群 D_2 的四个群元组成四类，而 D_2^{D} 群中的八个元却组成五类：E；$\bar{E}$；$c_{2z}\bar{c}_{2z}$；$c_{2x}\bar{c}_{2x}$；$c_{2y}\bar{c}_{2y}$.

(2) C_{3v}^{D}群　单群 C_{3v}的六个元分成三类：E；$(c_{3z}, c_{3z}^{-1}=c_{3z}^2)$；$3\sigma_v$．在双群 C_{3v}^{D} 的十二个元分成六类：E；$\bar{E}$；$(c_{3z}, \bar{c}_{3z}^2)$；$(c_{3z}^2, \bar{c}_{3z})$；$3\sigma_v$；$3\bar{\sigma}_v$．原来在 C_{3v}中同属一类的 c_{3z}及c_{3z}^2，在 C_{3v}^{D}中则分属两类．

其它双群的类在特征标表中给出．

特征标表　双点群的特征标表完全可以用通常的方法来求得．即首先确定不可约表示的个数及维数，然后利用正交法或类和法求出各不可约表示的特征标．由于双群 G^{D} 是从单群 G 衍生出来的，G^{D} 与 G 存在同态关系，所以，单群 G 的不可约表示仍是双群的不可约表示(不确实表示)．这样，就可以在单群的特征标表上

加补几行，即可得到双群的特征标表．双群新增加的不可约表示数等于双群 G^{D} 与单群 G 的类数之差．例如，C_{3v}群有三类，C_{3v}^{D}群有六类，所以，双群 C_{3v}^{D}要增加三个不可约表示，其中两个是一维的，一个是二维的．

由于

$$\bar{E}\bar{E}=E,\quad \bar{E}R=R\bar{E}=\bar{R} \tag{4.5-1}$$

所以，

$$\boldsymbol{D}^{j}(\bar{E})\boldsymbol{D}^{j}(\bar{E})=\boldsymbol{D}^{j}(E)=\boldsymbol{I}_0 \tag{4.5-2}$$

$$\boldsymbol{D}^{j}(\bar{E})\boldsymbol{D}^{j}(R)=\boldsymbol{D}^{j}(R)\boldsymbol{D}^{j}(\bar{E})$$

其中 $D_{G^{D}}^{j}$是不可约表示，根据舒尔引理得

$$\boldsymbol{D}^{j}(\bar{E})=\lambda\boldsymbol{I}_0 \tag{4.5-3}$$

其中 $\boldsymbol{I}_0$ 是单位矩阵．将上式代回式(4.5－2)即得

$$\boldsymbol{D}^{j}(\bar{E})=\pm\boldsymbol{D}^{j}(E) \tag{4.5-4}$$

再由式(4.5－1)及式(4.5－4)，得

$$\boldsymbol{D}^{j}(\bar{R})=\pm\boldsymbol{D}^{j}(R) \tag{4.5-5}$$

可见，双群的不可约表示分成两部分，其中一部分是 $\boldsymbol{D}^{j}(\bar{R})=\boldsymbol{D}^{j}(R)$，另一部分是 $\boldsymbol{D}^{j}(\bar{R})=-\boldsymbol{D}^{j}(R)$，后者常称为双点群的**附加表示**．

由式(4.5－5)得

$$\chi^{j}(\bar{R})=\pm\chi^{j}(R) \tag{4.5-6}$$

在构造双群的特征标表时，利用原来单群的特征标表及 $\chi(\bar{R})=\chi(R)$，就可将双群特征标表上部的几行写出．附加的不可约表示的特征标则由 $\chi(\bar{R})=-\chi(R)$及正交性关系来确定．当 R 与 $\bar{R}$ 同属一类时，$\chi(\bar{R})=\chi(R)=0$．

例　D_2^{D} 群的特征标表

单群 D_2 的四个元分成四类，所以，共有四个一维表示. 双群 D_2^{D} 的八个群元分成五类，从 $1^2+1^2+1^2+1^2+2^2=8$ 知，D_2^{D} 群增加了一个二维表示. 由于 c_{2i} 与 $\bar{c}_{2i}(i=x,y,z)$ 成一类，所以，在二维的附加表示中的特征标为零. 于是，得到 D_2^{D} 群的特征标表如下：

表 4.4　双点群 D_2^{D} 的特征标表

D_2^{D}	E	$\bar{E}$	$c_{2z}\bar{c}_{2z}$	$c_{2x}\bar{c}_{2x}$	$c_{2y}\bar{c}_{2y}$
D^1	1	1	1	1	1
D^2	1	1	1	−1	−1
D^3	1	1	−1	−1	1
D^4	1	1	−1	1	−1
D^5	2	−2	0	0	0

下面列出双群的特征标表，其中 $T_{\mathrm{d}}^{\mathrm{D}}$ 及 O^{D} 的特征标表是完全的，其它的双点群则只给出了附加表示的特征标. 表 4.5 只列出了 23 个双点群的特征标表，因为其余的 9 个双点群可利用 C_{i} 群与相应的双群的直积而得到. 这 9 个双点群是：

$$O_{\mathrm{h}}^{\mathrm{D}}=O^{\mathrm{D}}\otimes C_{\mathrm{i}},\quad T_{\mathrm{h}}^{\mathrm{D}}=T^{\mathrm{D}}\otimes C_{\mathrm{i}},\quad C_{6\mathrm{h}}^{\mathrm{D}}=C_6^{\mathrm{D}}\otimes C_{\mathrm{i}},$$
$$C_{4\mathrm{h}}^{\mathrm{D}}=C_4^{\mathrm{D}}\otimes C_{\mathrm{i}},\quad S_6^{\mathrm{D}}=C_3^{\mathrm{D}}\otimes C_{\mathrm{i}},\quad D_{6\mathrm{h}}^{\mathrm{D}}=D_6^{\mathrm{D}}\otimes C_{\mathrm{i}},$$
$$D_{4\mathrm{h}}^{\mathrm{D}}=D_4^{\mathrm{D}}\otimes C_{\mathrm{i}}\quad D_{2\mathrm{h}}^{\mathrm{D}}=D_2^{\mathrm{D}}\otimes C_{\mathrm{i}},\quad D_{3\mathrm{d}}^{D}=D_3^{\mathrm{D}}\otimes C_{\mathrm{i}}.$$

表 4.5　双点群的特征标表

$T_{\mathrm{d}}^{\mathrm{D}}$	E	$\bar{E}$	$4c_3$ $4\bar{c}_3$	$4c_3^2$ $4\bar{c}_3^2$	$3c_2$ $3\bar{c}_2$	$3s_4$ $3\bar{s}_4$	$3s_4^3$ $3\bar{s}_4^3$	$6\sigma_{\mathrm{d}}$ $6\bar{\sigma}_{\mathrm{d}}$
O^{D}	E	$\bar{E}$	$4c_3$ $4\bar{c}_3^2$	$4c_3^2$ $4\bar{c}_3$	$3c_2$ $3\bar{c}_2$	$3c_4$ $3\bar{c}_4^3$	$3c_4^3$ $3\bar{c}_4$	$6c_2'$ $6\bar{c}_2'$
(D^1)　A_1	1	1	1	1	1	1	1	1
(D^2)　A_2	1	1	1	1	1	−1	−1	−1
(D^3)　E_1	2	2	−1	−1	2	0	0	0
(D^4)　T_1	3	3	0	0	−1	1	1	−1

续表

(D^5) T_2	3	3	0	0	−1	−1	−1	1
(D^6) $E_{1/2}$	2	−2	1	−1	0	$\sqrt{2}$	$-\sqrt{2}$	0
(D^7) E	2	−2	1	−1	0	$-\sqrt{2}$	$\sqrt{2}$	0
(D^8) G	4	−4	−1	1	0	0	0	0

T^D	E	$\bar{E}$	$4c_3$	$4\bar{c}_3$	$4c_3^2$	$4\bar{c}_3^2$	$3c_2$	$\omega = e^{2\pi i/3}$
							$3\bar{c}_2$	
(D^4) $E_{1/2}$	2	−2	1	−1	−1	1	0	
(D^5) G	2	−2	ω	$-\omega$	$-\omega^*$	ω^*	0	
	2	−2	ω^*	$-\omega^*$	$-\omega$	ω	0	

D_{3h}^D	E	$\bar{E}$	s_3	s_3^5	c_3	c_3^2	σ_h	$3c'_2$	$3\sigma_v$
			$\bar{s}_3^5$	$\bar{s}_3$	$\bar{c}_3^2$	$\bar{c}_3$	$\bar{\sigma}_h$	$3\bar{c}'_2$	$3\bar{\sigma}_v$
C_{6v}^D	E	$\bar{E}$	c_6	c_6^5	c_3	c_3^2	c_2	$3\sigma_v$	$3\sigma_d$
			$\bar{c}_6^5$	$\bar{c}_6$	$\bar{c}_3^2$	$\bar{c}_3$	$\bar{c}_2$	$3\bar{\sigma}_v$	$3\bar{\sigma}_d$
D_6^D	E	$\bar{E}$	c_6	c_6^5	c_3	c_3^2	c_2	$3c'_2$	$3c''_2$
			$\bar{c}_6^5$	$\bar{c}_6$	$\bar{c}_3^2$	$\bar{c}_3$	$\bar{c}_2$	$3\bar{c}'_2$	$3\bar{c}''_2$
(D^7) $E_{1/2}$	2	−2	$\sqrt{3}$	$-\sqrt{3}$	1	−1	0	0	0
(D^8) $E_{3/2}$	2	−2	0	0	−2	2	0	0	0
(D^9) $E_{5/2}$	2	−2	$-\sqrt{3}$	$\sqrt{3}$	1	−1	0	0	0

C_{3h}^D	E	$\bar{E}$	s_3^{-1}	$\overline{s_3^{-1}}$	c_3	$\bar{c}_3$	σ_h	$\bar{\sigma}_h$	c_3^{-1}	$\overline{c_3^{-1}}$	s_3	$\bar{s}_3$	
C_6^D	E	$\bar{E}$	c_6	$\bar{c}_6$	c_3	$\bar{c}_3$	c_2	$\bar{c}_2$	c_3^{-1}	$\overline{c_3^{-1}}(c_3^2)$	$c_6^{-1}(\overline{c_6^5})$	$\bar{c}_6^{-1}(\overline{c_6^5})$	
(D^7)	1	−1	ω	$-\omega$	ω^2	$-\omega^2$	i	−i	$-\omega^4$	ω^4	$-\omega^5$	ω^5	
(D^8)	1	−1	$-\omega^5$	ω^5	$-\omega^4$	ω^4	−i	i	ω^2	$-\omega^2$	ω	$-\omega$	$\omega = e^{i\pi/6}$
(D^9)	1	−1	$-\omega$	ω	ω^2	$-\omega^2$	−i	i	$-\omega^4$	ω^4	ω^5	$-\omega^5$	
(D^{10})	1	−1	ω^5	$-\omega^5$	$-\omega^4$	ω^4	i	−i	ω^2	$-\omega^2$	$-\omega$	ω	
(D^{11})	1	−1	−i	i	−1	1	i	−i	−1	1	i	−i	
(D^{12})	1	−1	i	−i	−1	1	−i	i	−1	1	−i	i	

D_{2d}^D	E	$\bar{E}$	s_4	s_4^3	c_2	$2c'_2$	$2\sigma_d$
			$\bar{s}_4^3$	$\bar{s}_4$	$\bar{c}_2$	$2\bar{c}'_2$	$2\bar{\sigma}_d$
C_{4v}^D	E	$\bar{E}$	c_4	c_4^3	c_2	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$
			$\bar{c}_4^3$	$\bar{c}_4$	$\bar{c}_2$	$2\bar{\sigma}_v$	$2\bar{\sigma}_d$

续表

D_4^D	E	$\bar{E}$	c_4 $\bar{c}_4^3$	c_4^3 $\bar{c}_4$	c_2 $\bar{c}_2$	$2c'_2$ $2\bar{c}'_2$	$2c''_2$ $2\bar{c}''_2$
(D^6) $E_{1/2}$	2	-2	$\sqrt{2}$	$-\sqrt{2}$	0	0	0
(D^7) $E_{3/2}$	2	-2	$-\sqrt{2}$	$\sqrt{2}$	0	0	0

C_{3v}^D	E	$\bar{E}$	c_3 $\bar{c}_3^2$	c_3^2 $\bar{c}_3$	$3\sigma_v$	$3\bar{\sigma}_v$
D_3^D	E	$\bar{E}$	c_3 $\bar{c}_3^2$	c_3^2 $\bar{c}_3$	$3c_2$	$3\bar{c}_2$
(D^4) $E_{1/2}$	2	-2	1	-1	0	0
(D^5) $E_{3/2}$	1	-1	-1	1	i	$-$i
	1	-1	-1	1	$-$i	i

C_{2v}^D	E	$\bar{E}$	c_2 $\bar{c}_2$	σ_v $\bar{\sigma}_v$	σ_d $\bar{\sigma}_d$
D_2^D	E	$\bar{E}$	c_{2z} $\bar{c}_{2z}$	c_{2y} $\bar{c}_{2y}$	c_{2x} $\bar{c}_{2x}$
(D^5) $E_{1/2}$	2	-2	0	0	0

C_4^D	E	$\bar{E}$	c_4	$\bar{c}_4$	c_2	$\bar{c}_2$	c_4^3	$\overline{c_4^3}$	
S_4^D	E	$\bar{E}$	s_4	$\bar{s}_4$	$\bar{c}_2$	c_2	s_4^3	$\overline{s_4^3}$	
(D^5)	1	-1	ω	$-\omega$	i	$-$i	ω^3	$-\omega^3$	
(D^6)	1	-1	$-\omega^3$	ω^3	$-$i	i	$-\omega$	ω	$\omega=e^{i\pi/4}$
(D^7)	1	-1	$-\omega$	ω	i	$-$i	$-\omega^3$	ω^3	
(D^8)	1	-1	ω^3	$-\omega^3$	$-$i	i	ω	$-\omega$	

C_{2h}^D	E	$\bar{E}$	c_2	$\bar{c}_2$	σ_h	$\bar{\sigma}_h$	I	$\bar{I}$
(D^5)	1	-1	i	$-$i	i	$-$i	1	-1
(D^6)	1	-1	$-$i	i	$-$i	i	1	-1
(D^7)	1	-1	i	$-$i	$-$i	i	-1	1
(D^8)	1	-1	$-$i	i	i	$-$i	-1	1

C_3^D	E	$\bar{E}$	c_3	$\bar{c}_3$	c_3^2	$\overline{c_3^2}$	
(D^4)	1	-1	ω	$-\omega$	ω^2	$-\omega^2$	
(D^5)	1	-1	$-\omega^2$	ω^2	$-\omega$	ω	$\omega=e^{i\pi/3}$
(D^6)	1	-1	-1	1	1	-1	

续表

C_2^D	E	$\bar{E}$	c_2	$\bar{c}_2$
$C_{1h}^D = C_s^D$	E	$\bar{E}$	σ_h	$\bar{\sigma}_h$
(D^3)	1	−1	i	−i
(D^4)	1	−1	−i	i

$C_i^D = S_2^D$	E	$\bar{E}$	I	$\bar{I}$
(D^3)	1	−1	1	−1
(D^4)	1	−1	−1	1

C_1^D	E	$\bar{E}$
(D^2)	1	−1

§4.6 晶体的宏观性质与晶体的对称性

晶体的对称性是由其内部结构决定的,因此,晶体自身的各种宏观性质就必然与对称性有关.当晶体在对称性群的群元作用下自身重合时,晶体的宏观性质亦应不变.因此,我们可以利用晶体的对称性来研究其宏观性质[4][8].

晶体的宏观性质一般都用张量来表示.铁电晶体的原胞具有电偶极矩 $\boldsymbol{P} = \sum_i e_i \boldsymbol{r}_i$,其变换性质有如位矢 $\boldsymbol{r}$ 一样,所以是一个极矢量,也就是一个一阶张量.铁磁晶体的原胞则具有固有的磁矩 $\boldsymbol{M}$,在反演作用下不变,如(R_x, R_y, R_z)那样变换,这是一个轴(赝)矢量.晶体的电导率 σ,磁化率χ,介电常数 ε,热导率 κ 等都是二阶张量,每一个分量的变换性质为

$$\alpha'_{ij} = \sum_{k,m} D(R)_{ik} D(R)_{jm} \alpha_{km} \tag{4.6-1}$$

其中 $\boldsymbol{D}(R)$是 R 为正当转动时的转动矩阵.式(4.6−1)的变换等价于

$$r'_i r'_j = \sum_{k,m}[D(R)_{ik}r_k][D(R)_{jm}r_m] = \sum_{k,m}D(R)_{ik}D(R)_{jm}r_k r_m \tag{4.6-2}$$

晶体的霍耳系数、压电系数等则为三阶张量.弹性模量是个四阶张量.根据张量的定义,一个 α 阶的张量只有 3^α 个分量,每个分量由 α 个下标标记,在转动操作下,各分量的变换为

$$T'_{ijk\cdots} = \sum_{m,n,o,\cdots}[D(R)_{im}D(R)_{jn}D(R)_{ko}\cdots]T_{mno\cdots} \tag{4.6-3}$$

一阶张量 考虑电偶极矩 $\boldsymbol{P}$,它在三维空间的正当转动作用下变为 $\boldsymbol{P}'$,按定义应有

$$\boldsymbol{P}' = \boldsymbol{D}(R)\boldsymbol{P} \text{ 或 } P'_i = \sum_j D(R)_{ij}p_j \tag{4.6-4}$$

其中 $\boldsymbol{D}(R)$是相应的正当转动矩阵.

如果晶体的对称性群为 G,则在 $\forall R \in G$ 的群元作用下,偶极矩必须是不变的,即

$$\boldsymbol{P}' = \boldsymbol{P} \text{ 或 } \boldsymbol{D}(R)\boldsymbol{P} = \boldsymbol{P}, \quad \forall R \in G \tag{4.6-5}$$

上式表明 $\boldsymbol{P}$ 是矩阵群$\{\boldsymbol{D}(R)\}$的不变矢量.也就是说,矢量 $\boldsymbol{P}$ 构成了晶体对称性群 G 的恒等表示的基.$\boldsymbol{P} = (P_x, P_y, P_z)$,以 $\boldsymbol{P}$ 为基的表示是三维表示 $\boldsymbol{D}^{\boldsymbol{P}}(R)$.如果这个三维表示包含了三个恒等表示,则 P_x、P_y 及 P_z 是三个独立的分量.可见,$\boldsymbol{P}$ 中独立分量的个数与 $\boldsymbol{D}^{\boldsymbol{P}}(R)$所包含的恒等表示数是一样的.根据约化系数的公式(2.6-6)可求得 $\boldsymbol{D}^{\boldsymbol{P}}(R)$所包含的恒等表示数 $a_{\boldsymbol{P}}$为

$$a_{\boldsymbol{P}} = \frac{1}{g}\sum_R \chi^{\boldsymbol{P}}(R) \tag{4.6-6}$$

对于磁偶极子 $\boldsymbol{M}$,则应有

$$a_{\boldsymbol{M}} = \frac{1}{g}\sum_R \chi^{\boldsymbol{M}}(R) \tag{4.6-7}$$

如果晶体具有 C_3 群的对称性,由§4.3.1(3)可得到

$$\chi(E)=3,\quad \chi(c_{3z})=\chi(c_{3z}^{-1})=0,$$

于是,

$$a_1=\frac{1}{3}(3+0+0)=1$$

由于 C_3 群并不包含反演,所以,结果对铁电、铁磁晶体都是适用的. $a_{\boldsymbol{M}}=a_{\boldsymbol{P}}=1$ 表明具有 C_3 群对称性的晶体,$\boldsymbol{P}$ 及 $\boldsymbol{M}$ 必须沿着 z 方向.这个结论亦可由将 C_3 群各元的转动矩阵直接代入式(4.6-5)而得到.

如果晶体具有 C_{3v}群的对称性,由§4.3.1(12)得 $\chi^{\boldsymbol{P}}(E)=3$, $\chi^{\boldsymbol{P}}(\sigma_v)=1$, $\chi^{\boldsymbol{P}}(c_3)=0$.从式(4.6-6)得

$$a_{\boldsymbol{P}}=\frac{1}{6}(3+0+3\times1)=1$$

由于 $\boldsymbol{M}$ 在 σ_v 作用下反号,所以 $\chi^{\boldsymbol{M}}(\sigma_v)=-1$,这样

$$a_{\boldsymbol{M}}=\frac{1}{6}[3+0+3(-1)]=0$$

可见,具有 C_{3v}对称性的晶体可以是铁电的,但不可以是铁磁的.

经过上面的讨论后,我们可以确定:仅当晶体具有 C_n 及 C_{nv} ($n=1,2,3,4,6$)群的对称性时才可能是铁电的;如果晶体的对称性群为下列点群之一:C_n, C_i, C_{2h}, C_{3h}, S_4 及 S_6,则晶体可以是铁磁的.

二阶张量 以电导率为例.已知 $\boldsymbol{j}=\boldsymbol{\sigma E}$,其中 $\boldsymbol{j}$ 及 $\boldsymbol{E}$ 是极矢量,它们在转动操作 R 作用下变为 $\boldsymbol{j}'$ 及 $\boldsymbol{E}'$,即

$$\boldsymbol{j}'=R\boldsymbol{j},\quad \boldsymbol{E}'=R\boldsymbol{E} \qquad (4.6-8)$$

因为

$$\boldsymbol{j}=\boldsymbol{\sigma E} \text{ 及 } \boldsymbol{j}'=\boldsymbol{\sigma}'\boldsymbol{E}' \tag{4.6-9}$$

所以,电导率 $\boldsymbol{\sigma}$ 的变换为

$$\boldsymbol{\sigma}'=R\boldsymbol{\sigma}R^{-1} \tag{4.6-10}$$

由于 R 是正交变换,所以 $R^{-1}=R$.这样,电导率张量分量的变换就是

$$\sigma'_{\mu\nu}=\sum_{\mu',\nu'}D^P(R)_{\mu\mu'}\sigma_{\mu'\nu'}D^P(R)_{\nu\nu'} \tag{4.6-11}$$

这表明,电导率张量的元形成直积表示 $\boldsymbol{D}^P(R)\otimes\boldsymbol{D}^P(R)$的基.这个表示的特征标为

$$\chi(R)=[\chi^P(R)]^2 \tag{4.6-12}$$

如果 R 是晶体对称性群的群元,那么,$\boldsymbol{\sigma}$ 在 R 的作用下应不变,即式(4.6-11)变成

$$\boldsymbol{\sigma}=\boldsymbol{D}^P(R)\otimes\boldsymbol{D}^P(R)\boldsymbol{\sigma} \tag{4.6-13}$$

这表明,直积表示必须是一个恒等表示.这样,$\boldsymbol{\sigma}$ 的独立元的数目亦由式(4.6-6)给出.对于介电常数张量,热导率等,亦有相同的结果.可见,这些二阶张量的独立元的数目仅与对称性有关而与其物理本质无关.

如果晶体具有 $C_{2\mathrm{h}}$群的对称性,其各元的转动矩阵的特征标为

$$\chi^P(E)=3,\quad \chi^P(c_2)=-1,\quad \chi^P(\sigma_\mathrm{h})=1,\quad \chi^P(I)=-3.$$

于是,$\boldsymbol{\sigma}$ 的独立元的数目为

$$a_1=\frac{1}{g}\sum_R\chi(R)=\frac{1}{g}\sum_R[\chi^P(R)]^2=5$$

如果由非对称性的考虑知道 $\boldsymbol{\sigma}$ 是对称张量,那么,其独立元的数目还将进一步减少.我们在下面作具体的讨论.

令

$$\boldsymbol{\sigma} = \begin{bmatrix} \sigma_{xx} & \sigma_{xy} & \sigma_{xz} \\ \sigma_{yx} & \sigma_{yy} & \sigma_{yz} \\ \sigma_{zx} & \sigma_{zy} & \sigma_{zz} \end{bmatrix} \qquad (4.6-14)$$

由式(4.6－2),我们可将 $\sigma_{\mu\nu}$看作 $r_\mu r_\nu$,即

σ_{xx}的变换性质如同 x^2,σ_{xy}如同 xy 等.现在以 C_{2h}群的各元分别作用于 $\boldsymbol{\sigma}$ 的各分量,有

$$\begin{aligned} c_{2z}: \quad & x^2 \to x^2 \quad xy \to xy \quad yx \to yx \\ & y^2 \to y^2 \quad xz \to -xz \quad zx \to -zx \\ & z^2 \to z^2 \quad yz \to -yz \quad zy \to -zy \end{aligned}$$

因此,$\sigma_{xz} = \sigma_{yz} = \sigma_{zx} = \sigma_{zy} = 0$.

$$\begin{aligned} \sigma_h: \quad & x^2 \to x^2 \quad xy \to xy \\ & y^2 \to y^2 \quad yx \to yx \\ & z^2 \to z^2 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} I: \quad & x^2 \to x^2 \quad xy \to xy \\ & y^2 \to y^2 \quad yx \to yx \\ & z^2 \to z^2 \end{aligned}$$

可见

$$\boldsymbol{\sigma} = \begin{bmatrix} \sigma_{xx} & \sigma_{xy} & 0 \\ \sigma_{yx} & \sigma_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_{zz} \end{bmatrix}$$

只有五个独立分量,若 σ 是对称张量,则 $\sigma_{xy} = \sigma_{yx}$,这样,$\boldsymbol{\sigma}$ 的独立分量就只有四个.

如果晶体具有立方体(或正四面体群)的对称性,那么,电导率张量就退化为一个标量,因为这时 $\boldsymbol{\sigma}$ 张量只有一个独立分量,即

$$\boldsymbol{\sigma}=\begin{bmatrix}\sigma_{xx} & 0 & 0\\ 0 & \sigma_{xx} & 0\\ 0 & 0 & \sigma_{xx}\end{bmatrix}$$

对于晶体的介电常数亦有相同的结论,即立方晶体的介电常数是一个标量.对于具有六角对称性的晶体,若坐标轴选在六度轴及与其垂直的平面内,可以证明,介电常数张量为

$$\begin{bmatrix}\varepsilon_{/\!/} & 0 & 0\\ 0 & \varepsilon_{\perp} & 0\\ 0 & 0 & \varepsilon_{\perp}\end{bmatrix}$$

其中 $\varepsilon_{/\!/}$ 表示沿六度轴方向的介电常数.由于六角晶体的介电性在平行和垂直于六度轴的方向上有差异,因而出现双折射现象.立方晶体在光学上则是各向同性的.

三阶张量 作为以三阶张量描述晶体宏观性质的例子,我们对晶体的压电常数张量作一些分析.

压电晶体的压电效应是指晶体受应力作用而发生机械形变时感生出压电极化强度的现象.其逆效应则为外加一个电场 $\boldsymbol{E}$ 时,晶体将处于应变状态.为描述压电效应而引入的压电常数 d 是由下式定义的.

$$e_{jk}=\sum_i d_{ijk}E_i \tag{4.6-15}$$

其中 e_{jk} 是应变张量元,E_i 是电场在 $\boldsymbol{i}$ 方向上的分量.由于应变张量是二阶张量,电场是一阶张量,所以,压电常数张量就是三阶张量.其元 d_{ijk} 的变换性质就如同 $r_ir_jr_k$ 的变换性质一样.由于应变张量是对称张量,所以,压电张量元存在 $d_{ijk}=d_{ikj}$ 的关系.这样,压电张量最多只存在 18 个独立的元.如果晶体具有 D_2 群的对称性,在其群元作用下,d_{ijk} 的变换性质就犹如 xyz.

c_{2z}:　$x^3 \to -x^3, y^3 \to -y^3$,所以 $d_{111} = d_{222} = 0$

$xz^2 \to -xz^2, yz^2 \to -yz^2, xy^2 \to -xy^2, y^2x \to -y^2x$,

所以　$d_{133} = d_{233} = d_{122} = d_{221} = 0$

$zx^2 \to zx^2, x^2z \to x^2z, zy^2 \to zy^2$,

$y^2z \to y^2z, xyz \to xyz, yxz \to yxz, \cdots$.

c_{2y}:　$z^3 \to -z^3$,所以 $d_{333} = 0$,

$y^2z \to -y^2z, x^2z \to -x^2z$,所以　$d_{223} = d_{113} = 0$.

$xyz \to xyz$ 等

c_{2x}:　$x^2y \to -x^2y, x^2z \to -x^2z$,

所以　$d_{112} = d_{113} = d_{211} = d_{311} = 0$

$xyz \to xyz$

可见,只有 xyz 的乘积是在 D_2 群的所有群元作用下是不变的.因此,只有三个独立分量:

$$d_{123} = d_{132}, \quad d_{312} = d_{321}, \quad d_{231} = d_{213}.$$

四阶张量　如果给晶体加一个应力 $\boldsymbol{T}$,就会引起晶体形变,这个效应可表为

$$t_{ij} = \sum_{m,n} C_{ijmn} e_{mn} \tag{4.6-16}$$

t_{ij}是应力张量 $\boldsymbol{T}$ 的元,e_{mn}是描述晶体形变的应变张量元,C_{ijmn}则称为弹性系数.由于应力张量和应变张量都是对称的二阶张量,所以,弹性系数的变换为四阶张量,而且对 i,j 的对调及 m,n 的对调是对称的,对 ij 与 mn 对调也是对称的,即

$$C_{ijmn} = C_{jimn} = C_{ijnm} = C_{mnij} = C_{nmij} = C_{mnji} = C_{nmji} \tag{4.6-17}$$

因此,独立的弹性系数张量元不是 81 个而是 21 个.经过对称性考虑后,独立元的数目还将进一步减少.以 D_2 群为例.将 c_{2z}, c_{2x}, c_{2y}分别作用于弹性系数张量的各个元 C_{ijmn}.由于四阶张量元的变换性质如同 $r_i r_j r_m r_n$,所以,

$$c_{2z}:\quad (xz)(xz)\to(xz)(xz),$$
$$(xy)(xy)\to(xy)(xy)$$
$$(xy)(xz)\to-(xy)(xz),\text{导致 } C_{1213}=0.$$

……

经过类似的分析发现,只有 $x^4, x^2y^2, x^2z^2\cdots$等在 D_2 群的所有群元作用下不变.这样,独立的系数就只有 $C_{1111}, C_{2222}, C_{3333}, C_{1122}, C_{1133}, C_{2233}, C_{2323}, C_{1313}, C_{1212}$共 9 个.

为了方便地表示出弹性系数张量,习惯上将 4 个下标合并成 2 个,这样,9×9 的四阶张量就可用一个 6×6 的矩阵来表示.

x_ix_j:	x^2	y^2	z^2	yz	xz	xy
ij:	11	22	33	23	13	12
重建下标:	1	2	3	4	5	6

于是,9 个独立的弹性系数就可重新写成为 $C_{11}, C_{22}, C_{33}, C_{12}, C_{13}, C_{23}, C_{44}, C_{55}$及 C_{66}.表示弹性系数的矩阵就可表为(只给出了对称矩阵的一半)

$$\begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ & C_{22} & C_{23} & 0 & 0 & 0 \\ & & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ & & & C_{44} & 0 & 0 \\ & & & & C_{55} & 0 \\ & & & & & C_{66} \end{bmatrix}$$

在这里需要强调的是,重建下标的弹性系数张量元 C_{ij}不是二阶张量的元,所以,要研究其变换性质时还是使用完全的张量元记号 C_{ijmn}为好.

由上面的讨论,我们清楚地看到:表示晶体宏观性质的张量的形式,完全由晶体的对称性所决定,而与张量所代表的物理本质无关.

§4.7 分子的振动谱及简正模

§4.7.1 分子振动的一般理论

设分子由 N 个原子组成,若将这些原子看作质点,那么,分子共有 $3N$ 个自由度.其中有 3 个自由度是描述分子质心的平移,另有 3 个自由度描述分子整体的转动,因此,描述分子振动的自由度就只有 $3N-6$(对于线性分子则是 $3N-5$)个.这些自由度称为振动自由度.

由于分子的转动、振动及电子激发的特征能量是很不相同的,所以,这三个过程可以分开讨论(这三个过程的特征能量的数量级分别为 123.9766×10^{-8} eV,123.9766×10^{-6} eV 及 123.9766×10^{-4} eV).

振动方程的建立[4] 令 $\boldsymbol{r}_k^0$ 表示分子中第 k 个原子核的平衡位置,$k=1,2,\cdots,N$,$\boldsymbol{r}_k$ 表示第 k 个原子核离开平衡位置的瞬时位矢,这样,原子核离开平衡位置的位移就是 $\boldsymbol{u}_k=\boldsymbol{r}_k-\boldsymbol{r}_k^0$.

当分子中的原子都处于平衡位置时,分子的势能最低;当原子离开平衡位置时,势能就增加.当各原子在其平衡位置附近作微振动时,可将分子的势能按平衡位置展成泰勒级数,即

$$V=V_0+\frac{1}{2}\sum_{k,k'=1}^{N}\sum_{\alpha,\beta=1}^{3}\frac{\partial^2 V}{\partial u_\alpha(k)\partial u_\beta(k')}\bigg|_0 u_\alpha(k)u_\beta(k')+\cdots \tag{4.7-1}$$

$k=1,2,\cdots,N$ 代表第 k 个核,$\alpha,\beta=1,2,3$ 是三个直角坐标.$\boldsymbol{u}_k=u_1(k)\boldsymbol{i}+u_2(k)\boldsymbol{j}+u_3(k)\boldsymbol{k}$,$V_0$ 是分子处于平衡状态时的势能,可取为零.在 V 的展开式中,由于位移 $\boldsymbol{u}_k$ 是很小的,所以略去高于二次的项,这是一种近似,称为**简谐近似**.

定义**约化位移**

$$W_\alpha(k)=(m_k)^{\frac{1}{2}}u_\alpha(k) \qquad (4.7-2)$$

及

$$D(kk')_{\alpha\beta}=(m_\alpha m_\beta)^{\frac{1}{2}}\Phi(kk')_{\alpha\beta} \qquad (4.7-3)$$

其中

$$\Phi_{\alpha\beta}=\left.\frac{\partial^2 V}{\partial u_\alpha(k)\partial u_\beta(k')}\right|_0 \qquad (4.7-4)$$

代表第 k' 个原子沿 β 方向位移单位距离时对第 k 个原子的作用力沿 α 方向的分量.

利用 $p_\alpha^2(k)=\dot{W}_\alpha^2(k)$ 将体系的哈密顿写成

$$H=\frac{1}{2}\sum_k\sum_\alpha p_\alpha^2(k)+\frac{1}{2}\sum_{k,k'}\sum_{\alpha,\beta}D(kk')_{\alpha\beta}\dot{W}_\alpha(k)\dot{W}_\beta(k') \qquad (4.7-5)$$

拉格朗日函数 $L=T-V$,代表动能与势能之差.从拉格朗日方程

$$\frac{\partial[\partial L/\partial p_\alpha(k)]}{\partial t}-\frac{\partial L}{\partial W_\alpha(k)}=0 \qquad (4.7-6)$$

得到运动方程为

$$\ddot{W}_\alpha(k)=-\sum_{k'}\sum_\beta D(kk')_{\alpha\beta}W_\beta(k') \qquad (4.7-7)$$

设解的形式为

$$W_\alpha(k)=C_j e_\alpha(k)\exp(\mathrm{i}\omega t+\delta_j) \qquad (4.7-8)$$

式中 $j=1,2,\cdots,3N$, C_j 及 δ_j 可从分子的初始条件确定.将式(4.7-8)代入式(4.7-7)后,得

$$\omega^2 e_\alpha(k)=\sum_{k'}\sum_\beta D(kk')_{\alpha\beta}e_\beta(k') \qquad (4.7-9)$$

这是关于 $3N$ 个 $e_\alpha(k)$ 的 $3N$ 个齐次线性方程组,$e_\alpha(k)$ 有非零解

的条件是系数行列式为零，即：

$$|D(kk')_{\alpha\beta}-\omega^2\delta_{kk'}\delta_{\alpha\beta}|=0 \qquad (4.7-10)$$

方程(4.7－10)称为**动力学方程**，$3N\times 3N$ 的矩阵 $\boldsymbol{D}(kk')$ 称为**力矩阵**．解方程(4.7－10)，可得到 ω^2 的 $3N$ 个解 ω_j^2，将每一个 ω_j^2 代回式(4.7－9)就得到对于 $e_\alpha(k)$ 的一个结果，记作 $e_\alpha(k|j)$．ω_j^2 称为力矩阵 $\boldsymbol{D}(kk')$ 的本征值，$e_\alpha(k|j)$ 称为本征矢．由于力矩阵是实的对称矩阵，所以本征值是实的．在方程(4.7－10)中对应于三个平移及三个转动自由度的六个根（对线性分子是五个根）必然等于零，因为这两种运动并不改变原子间的相互作用力．

简正坐标　本征矢具有一定的任意性，例如，以一常数乘以本征矢，并不改变运动方程的解．我们选择本征矢使之满足：

$$\sum_k\sum_\alpha e_\alpha(k|j)e_\alpha(k|j')=\delta_{jj'} \qquad (4.7-11)$$

$$\sum_j e_\alpha(k|j)e_\beta(k'|j)=\delta_{\alpha\beta}\delta_{kk'} \qquad (4.7-12)$$

定义一个新的坐标——**简正坐标**

$$q_i=\sum_k\sum_\alpha e_\alpha(k|j)W_\alpha(k) \qquad (4.7-13)$$

于是，

$$W_\beta(k')=\sum_j e_\beta(k'|j)q_j \qquad (4.7-14)$$

系统的哈密顿可表为

$$\hat{H}=\frac{1}{2}\sum_{j=1}^{3N}p_j^2+\frac{1}{2}\sum_{j=1}^{3N}\omega_j^2q_j^2=\sum_{j=1}^{3N}\hat{H}_j \qquad (4.7-15)$$

式中

$$p_j=\dot{q}_j \quad \hat{H}_j=\frac{1}{2}(p_j^2+\omega_j^2q_j^2)$$

可见,在引入了简正坐标后,$\hat{H}$ 是非耦合的,是独立的一维谐振子体系的哈密顿,其中每个振子都有一个频率 ω. 利用简正坐标写出拉格朗日函数

$$L = T - V = \frac{1}{2}\sum_{j=1}^{3N} p_j^2 - \frac{1}{2}\sum_{j=1}^{3N} \omega_j^2 q_j^2 \qquad (4.7-16)$$

再利用拉格朗日方程

$$\frac{\partial(\partial L/\partial p_j)}{\partial t} - \frac{\partial L}{\partial q_i} = 0$$

求得第 j 个简谐振子的经典运动方程

$$\ddot{q}_j = -\omega_j^2 q_j \qquad (4.7-17)$$

其解为

$$q_j = q_j^0\cos(\omega_j t + \theta_j) \qquad (4.7-18)$$

对应于每一个频率 ω_j 就存在一个以简正坐标表示的简正振动 q_j,通常称为分子振动的一个**简正模**.由简正坐标的定义式(4.7-13)知,第 j 个简正模是由 N 个原子的 $3N$ 个可能的运动(位移)按某一特定的线性组合而构成的.所以,一个简正模并不是描述分子中某一原子的运动的.

振动的波函数 由式(4.7-15)看到,振动系统的哈密顿是由 $3N$ 个具有单位质量的谐振子的哈密顿组成的.因此,在简谐近似下,我们可以将振动体系看作是由 $3N$ 个独立谐振子构成的.由量子力学得到,谐振子的哈密顿 $\hat{H}_j$ 的本征值为

$$E_n = \hbar\omega_j\left(n + \frac{1}{2}\right)$$

其中

$$\omega_j = (E_{n+1} - E_n)/\hbar \qquad (4.7-19)$$

本征波函数是

$$\psi_n(q_j)=k_j[\exp(-\alpha_j^2q_j^2)\mathrm{H}_n(\alpha_jq_j)] \qquad (4.7-20)$$

式中 $\alpha_j=(\omega_j/\hbar)^{1/2}$. $k_j=[(\omega_j/\hbar)^{\frac{1}{2}}2^n n!\ \pi^{\frac{1}{2}}]^{\frac{1}{2}}$是归一化常数. H_n **是厄米多项式**,是 α_jq_j 的函数. 当 n 较小时,H_n 为

$$\mathrm{H}_0=1, \qquad \mathrm{H}_1=(2\alpha q)$$
$$\mathrm{H}_2=4(\alpha q)^2-2, \qquad \mathrm{H}_3=8(\alpha q)^3-12(\alpha q) \quad (4.7-21)$$

n 是**振动量子数**,用以描述谐振子的激发,例如,谐振子处于基态时,$n=0$,零点能为$\frac{1}{2}\hbar\omega$;第一激发态为 $n=1$,能量 $E_1=\frac{3}{2}\hbar\omega$,波函数则正比于 H_1. 当振子从基态跃迁到激发态时,吸收了能量 $\hbar\omega_i$,这是频率为 ω_i 的第 i 个简正模的能量量子.

对于第 i 个简正模的第 n 个激发态,其振动量子数用 n_i 表示,其波函数写作 $\psi_n(q_i)=\psi_{ni}$.

振动体系的总能量应为 $E=\sum_j E_j$,相应的波函数应为各谐振子波函数的乘积,即

$$\psi(n_1,n_2,\cdots,n_{3N}) = [\prod_i k_i][\exp(-\sum_i \alpha_i^2q_i^2)][\prod_i \mathrm{H}_{n_i}(\alpha_iq_i)] \qquad (4.7-22)$$

对于体系的基态,所有的 $n_i=0$,因此,在波函数中的所有厄米多项式均为 1,波函数变成

$$\psi(n_1,n_2,\cdots,n_{3N})=[\prod_i k_i][\exp(-\sum_i \alpha_i^2q_i^2)] \qquad (4.7-23)$$

这个波函数在对称性群的所有群元作用下都不变,所以,其变换性质就如恒等表示 D_1 的基函数. 对于只激发了一个简正模的体系,只有 $n_j=1$,而其它的 $n_i=0$,于是,体系的波函数是

$$\psi(0_1,\cdots,1_j,0_{j+1},\cdots)$$
$$=[\prod_i k_i][\exp(-\sum_i \alpha_i^2 q_i^2)][2\alpha_j q_j] \quad (4.7-24)$$

由于$[\prod_i k_i][\exp(-\sum_i \alpha_i^2 q_i^2)]$的变换性质如 D_1 的基函数.所以,$\psi(0_1,\cdots,1_j,0_{j+1},\cdots)$的变换性质就取决于$(2\alpha_j q_j)$,而 $2\alpha_j$ 是个常数,所以,变换性质取决于简正模 q_j 的变换性质.

若体系有两个简正模被激发则可能存在两种情况:

$$n_j=1,\quad n_k=1,\quad 其它\quad n_i=0 \quad (4.7-25)$$

及 $\quad n_j=2$,其它 $n_i=0 \quad (4.7-26)$

相应于这两种情况的波函数分别为

$$\psi(0_1,\cdots,1_j,\cdots,1_k,\cdots,0_{3N-6})$$
$$=[\prod_i k_i][\exp(-\sum_i \alpha_i^2 q_i^2)](4\alpha_j\alpha_k q_j q_k) \quad (4.7-27)$$

及

$$\psi(0_1,\cdots,2_j,\cdots,0_{3N-6})=[\prod_i k_i][\exp(-\sum_i \alpha_i^2 q_i^2)][4(\alpha_j q_j)^2-2]$$
$$(4.7-28)$$

显然,这两种情况下的波函数分别依 q_j 与 q_k 的直积及 q_j 与 q_j 的直积而变化.

§4.7.2 力矩阵的块状对角化

用经典力学研究振动问题时,主要问题是求解方程(4.7-10)以求得力矩阵 $\boldsymbol{D}(kk')$的本征值 ω_j^2 及本征矢 $e_\alpha(k|j)$.如能将力矩阵块状对角化,就能大大简化求解的过程.

一般说来,组成分子的原子可能不止一种,如氯化钠晶体就是由氯离子和钠离子组成的.如果正交变换 R 能使分子中的同类原子的平衡位矢相互变换,那么,R 就是平衡位矢的对称变换.例

如,以 $\boldsymbol{r}_k^0$ 表示分子中原子的平衡位矢,$k=1,2,\cdots,N$.在对称变换 R 的作用下,必然存在一个同类原子的平衡位矢 $\boldsymbol{r}_j^0$,使得

$$\boldsymbol{r}_j^0 = R\boldsymbol{r}_k^0 \qquad (4.7-29)$$

成立.显然,所有平衡位矢的对称变换组成一个群,这就是分子的对称性群 G.由于势能 V 的对称性与分子的对称性相同,所以,在 $R\in G$ 的作用下势能不变.

位移表示[12] 当原子在平衡位置附近作微振动时,原子核偏离平衡位置的位移 $\boldsymbol{u}_k=\boldsymbol{r}_k-\boldsymbol{r}_k^0$,这是以第 k 个原子核的平衡位置为坐标原点时的位移.为了讨论各原子位移在 $R\in G$ 的作用下的变换,可给组成分子的每个原子选定一组坐标,原点就选在该原子的平衡位置上,各原子的坐标轴相互平行.如图 4.14.第 k 个原子离开其平衡位置的任意位移就有 $\boldsymbol{u}_k=(x_k, y_k, z_k$,亦可表为 $u_{3k-2}, u_{3k-1}, u_{3k})$,约化位移为 $\boldsymbol{W}_k$.当 $R\in G$ 作用于 $\boldsymbol{u}_k$ 或 $\boldsymbol{W}_k$ 时,根据式(4.7-29),第 k 个原子核变换到第 j 个原子核的位置,因此,

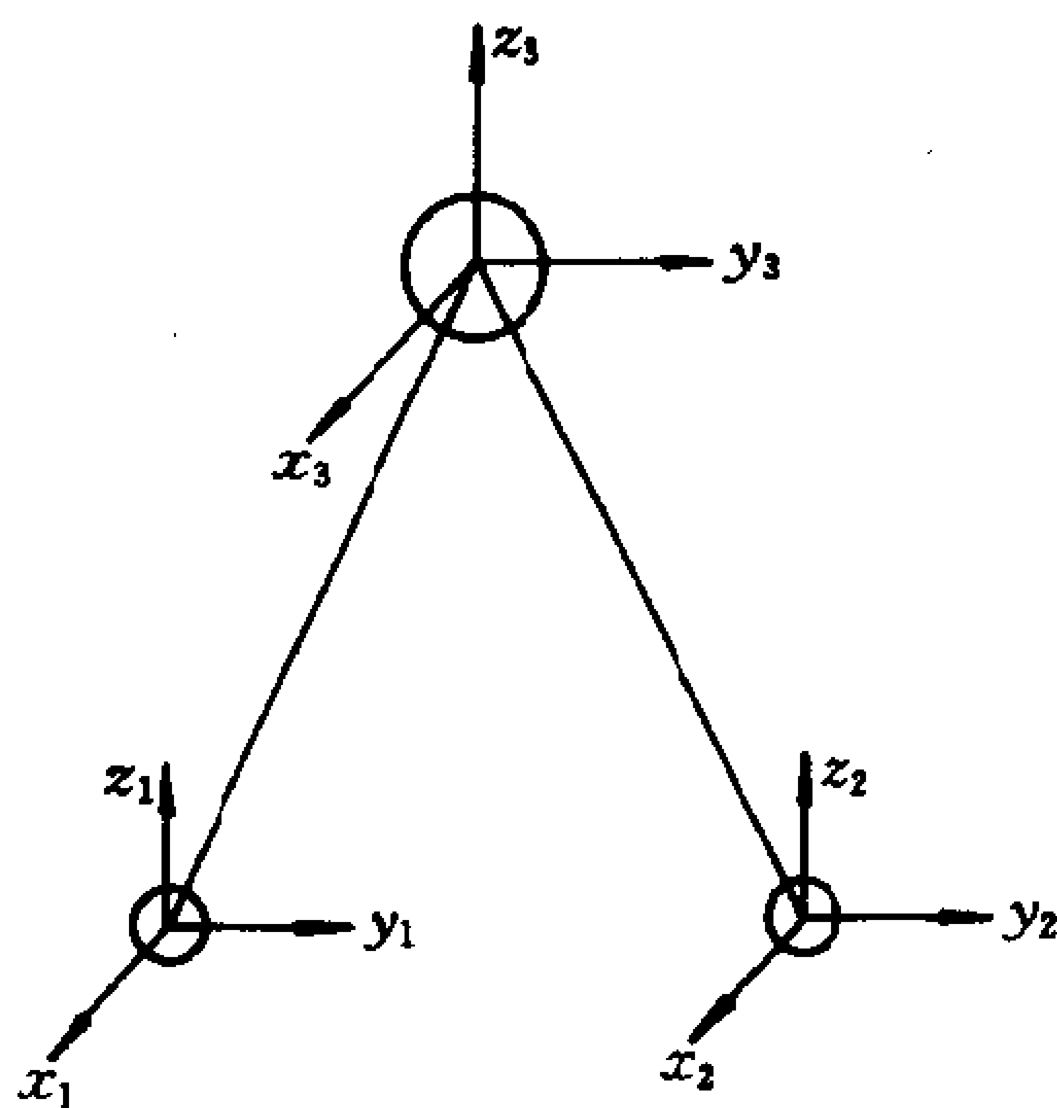


图 4.14 水分子的坐标系

$$\boldsymbol{u}_j' = R\boldsymbol{u}_k, \qquad \boldsymbol{W}_j' = R\boldsymbol{W}_k \qquad (4.7-30)$$

其中 $\boldsymbol{u}_j'=(x_j', y_j', z_j')$,$\boldsymbol{u}_j'$ 的三个分量亦可记作 u'_{3j-2}, u'_{3j-1},及 u'_{3j}.若用分量的形式写出上式,则有

$$u'_{3j-3+s} = \sum_{t=1}^{3} D(R)_{st} u_{3k-3+t} \qquad (4.7-31)$$

或

$$W'_{3j-3+s} = \sum_{t=1}^{3} D(R)_{st} W_{3k-3+t} \qquad (4.7-32)$$

这里 $j=1,2,\cdots,N, s=1,2,3$.

现在,将 $\boldsymbol{u}'$及 $\boldsymbol{u}$ 写成 $3N\times 1$ 的矢量,那么,上式可写成

$$\boldsymbol{u}' = \boldsymbol{D}^{\text{disp}}(R)\boldsymbol{u} \qquad (4.7-33)$$

或

$$\boldsymbol{W}' = \boldsymbol{D}^{\text{disp}}(R)\boldsymbol{W} \qquad (4.7-34)$$

其中 $\boldsymbol{D}^{\text{disp}}(R)$是 $3N\times 3N$ 的实矩阵,它的矩阵元是这样给出的:当 $s=1,2,3$ 时

$$D^{\text{disp}}(R)_{3j-3+s,m} = \begin{cases} D(R)_{st} & \text{当 } m = 3k-3+t, t=1,2,3 \text{ 时} \\ 0 & \text{当 } m \neq 3k-2, 3k-1 \text{ 或 } 3k \text{ 时} \end{cases} \qquad (4.7-35)$$

如果对于每一个 $R\in G$ 都定义一个称为**置换矩阵**的 $N\times N$ 的实矩阵 $\boldsymbol{P}(R)$,其矩阵元为

$$P(R)_{jk} = \begin{cases} 1, & \text{若 } \boldsymbol{r}_k^0 \text{ 在 } R\in G \text{ 的作用下变换到 } \boldsymbol{r}_j^0 \\ 0, & \text{其它情况.} \end{cases} \qquad (4.7-36)$$

这样,矩阵 $\boldsymbol{D}^{\text{disp}}(R)$就可表为

$$\boldsymbol{D}^{\text{disp}}(R) = \boldsymbol{P}(R)\otimes\boldsymbol{D}(R) \qquad (4.7-37)$$

显然,P_G 是对称性群 G 的 N 维表示,而 D_G 则是群 G 的三维表示.所以,它们的直积 D_G^{disp} 则是群 G 的 $3N$ 维的表示,称之为**位移表示**.一般说来,位移表示 D_G^{disp} 是群 G 的可约表示.

水分子由三个原子组成,$N=3$.水分子具有点群 C_{2v}的对称性.坐标的选取如图 4.14,其中 x 轴是垂直纸面的.

$R=c_{2z}$时,氧原子不动,$H_1 \rightleftarrows H_2$.根据式(4.7-35),可写出位

移表示 $\boldsymbol{D}^{\text{disp}}(c_{2z})$.

$$c_{2z}\begin{bmatrix}x_1\\y_1\\z_1\\x_2\\y_2\\z_2\\x_3\\y_3\\z_3\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}-x_2\\-y_2\\z_2\\-x_1\\-y_1\\z_1\\-x_3\\-y_3\\z_3\end{bmatrix}=\left[\begin{array}{ccc:ccc:ccc}0&0&0&-1&0&0&0&0&0\\0&0&0&0&-1&0&0&0&0\\0&0&0&0&0&1&0&0&0\\\hdashline -1&0&0&0&0&0&0&0&0\\0&-1&0&0&0&0&0&0&0\\0&0&1&0&0&0&0&0&0\\\hdashline 0&0&0&0&0&0&-1&0&0\\0&0&0&0&0&0&0&-1&0\\0&0&0&0&0&0&0&0&1\end{array}\right]\begin{bmatrix}x_1\\y_1\\z_1\\x_2\\y_2\\z_2\\x_3\\y_3\\z_3\end{bmatrix}$$

可见,$\boldsymbol{D}^{\text{disp}}(c_{2z})$是由下面两个矩阵

$$\boldsymbol{P}(c_{2z})=\begin{bmatrix}0&1&0\\1&0&0\\0&0&1\end{bmatrix}\text{及 }\boldsymbol{D}(c_{2z})=\begin{bmatrix}-1&0&0\\0&-1&0\\0&0&1\end{bmatrix}$$

直积而成.即

$$\boldsymbol{D}^{\text{disp}}(c_{2z})=\boldsymbol{P}(c_{2z})\otimes\boldsymbol{D}(c_{2z})$$

由此可看出一个规律:矩阵 $\boldsymbol{P}(R)$的每一个非零的矩阵元,相应于在位移表示矩阵 $\boldsymbol{D}^{\text{disp}}(R)$中存在子矩阵 $\boldsymbol{D}(R)$,而每一个零矩阵元相应于 $\boldsymbol{D}^{\text{disp}}(R)$中有一个零子矩阵.

位移表示的特征标 由式(4.7-37)及式(2.12-6)得

$$\chi^{\text{disp}}(R)=\text{tr}\boldsymbol{P}(R)\text{tr}\boldsymbol{D}(R) \qquad (4.7-38)$$

根据式(4.7-36),

$$\text{tr}\boldsymbol{P}(R)=\boldsymbol{u}(R) \qquad (4.7-39)$$

其中 $u(R)$是在 R 作用下不动的原子核数.$\boldsymbol{D}(R)$是 R 的变换矩

阵.当 R 是绕某轴转过 θ 角的正当转动时,那么

$$\mathrm{tr}\boldsymbol{D}(R)=(1+2\cos\theta) \tag{4.7-40}$$

这样,

$$\chi^{\mathrm{disp}}(R)=u(R)(1+2\cos\theta) \tag{4.7-41}$$

若 R 是绕某轴转过 θ 角的非正当转动,则可看作是正当转动一个 θ 角后再作反演,这样

$$\mathrm{tr}\boldsymbol{D}(R)=-(1+2\cos\theta) \tag{4.7-42}$$

于是,

$$\chi^{\mathrm{disp}}(R)=-u(R)(1+2\cos\theta) \tag{4.7-43}$$

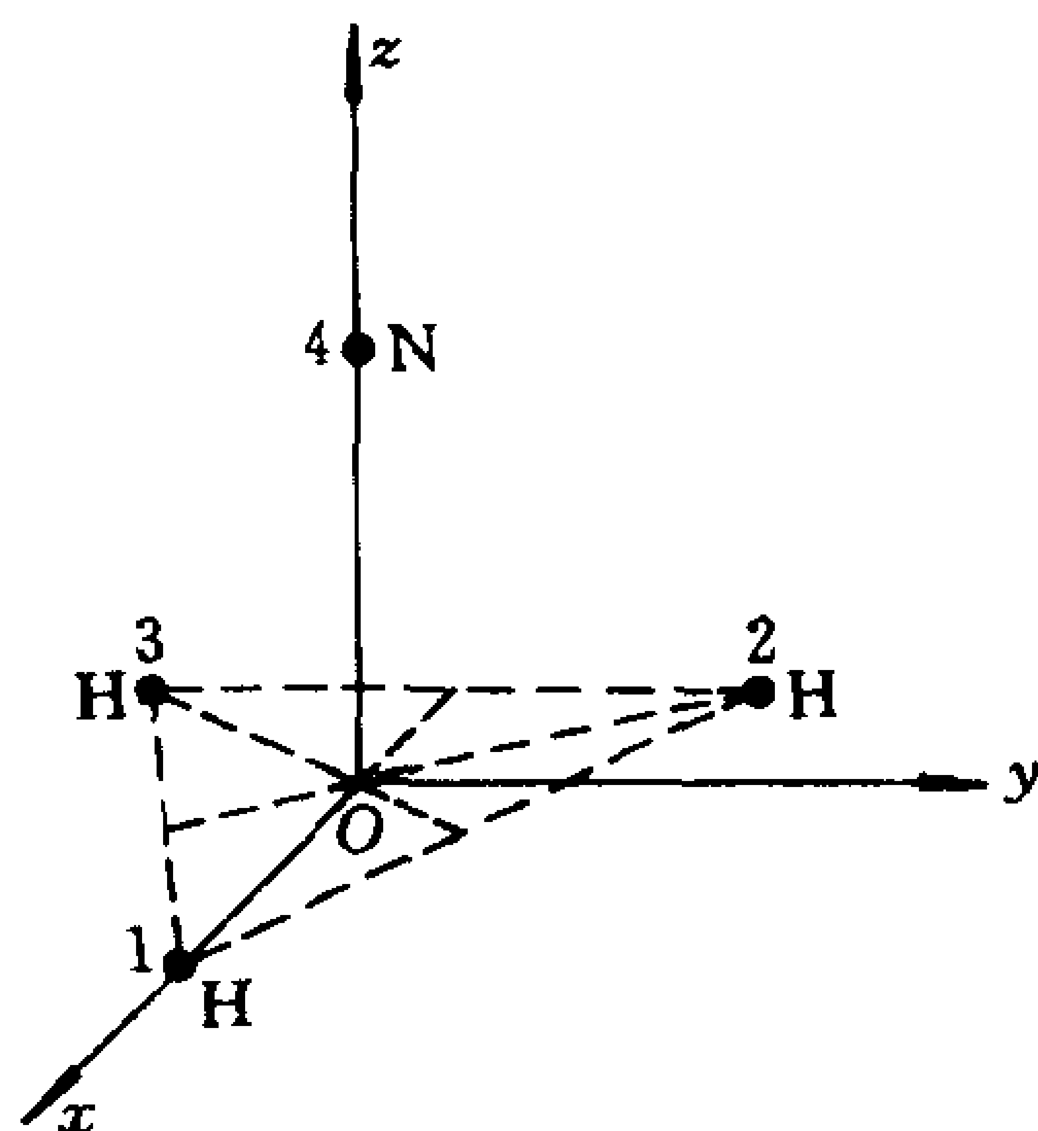


图 4.15

例:氨分子 NH_3.氨分子的各原子核平衡**位形图**由图 4.15 给出.三个氢核位于正三角形的三个顶点上,氮核则位于过三角形中心的垂直线上.NH_3 分子具有 C_{3v}群的对称性,原子数为 $N=4$,所以,置换矩阵 $\boldsymbol{P}(R)$是 4×4 的矩阵,根据式(4.7-36),得

$$\boldsymbol{P}(c_{3z})=\begin{bmatrix}0&0&1&0\\1&0&0&0\\0&1&0&0\\0&0&0&1\end{bmatrix},\quad \boldsymbol{P}(c_{3z}^{-1})=\begin{bmatrix}0&1&0&0\\0&0&1&0\\1&0&0&0\\0&0&0&1\end{bmatrix},$$

$$\boldsymbol{P}(\sigma_{v})=\begin{bmatrix}1&0&0&0\\0&0&1&0\\0&1&0&0\\0&0&0&1\end{bmatrix},\quad \boldsymbol{P}(\sigma'_{v})=\begin{bmatrix}0&1&0&0\\1&0&0&0\\0&0&1&0\\0&0&0&1\end{bmatrix},$$

$$P(\sigma''_{\mathrm{v}}) = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}.$$

于是，$u(E)=4$；$u(c_{3z})=u(c_{3z}^{-1})=1$；$u(\sigma_{\mathrm{v}})=u(\sigma'_{\mathrm{v}})=u(\sigma''_{\mathrm{v}})=2$．恒等元对应于 $\theta=0$，所以 $1+2\cos\theta=3$．于是，

$$\chi^{\mathrm{disp}}(E)=12$$

c_{3z} 及 c_{3z}^{-1} 对应于 $\theta=\frac{2\pi}{3}$，　$\cos\theta=-\frac{1}{2}$，于是，

$$\chi^{\mathrm{disp}}(c_{3z})=\chi^{\mathrm{disp}}(c_{3z}^{-1})=0$$

σ_{v}，σ'_{v} 及 σ''_{v} 属同一类，相应于 $\theta=\pi$．根据式(4.7－43)得

$$\chi^{\mathrm{disp}}(\sigma_{\mathrm{v}})=2$$

定理　位移表示与力矩阵可对易，即

$$\boldsymbol{D}^{\mathrm{disp}}(R)\boldsymbol{D}=\boldsymbol{D}\boldsymbol{D}^{\mathrm{disp}}(R)\quad \forall R\in G \tag{4.7-44}$$

式中 $\boldsymbol{D}$ 是力矩阵 $\boldsymbol{D}(kk')$．

证明：以式(4.7－2)及式(4.7－3)代入式(4.7－1)，得

$$\begin{aligned} V &= \frac{1}{2}\sum_{k,k'}^{N}\sum_{\alpha,\beta}D(kk')_{\alpha\beta}W_{\alpha}(k)W_{\beta}(k') \\ &= \frac{1}{2}\sum_{k,k'}^{N}\sum_{\alpha,\beta}W_{\alpha}(k)D(kk')_{\alpha\beta}W_{\beta}(k') \end{aligned} \tag{4.7-45}$$

若将 $W_{\alpha}(k)$ 及 $W_{\beta}(k')$ 表为 $3N\times 1$ 的实的列矢量 $\boldsymbol{W}$ 的分量，则势能 V 可表为

$$V=\frac{1}{2}\widetilde{\boldsymbol{W}}\boldsymbol{D}\boldsymbol{W} \tag{4.7-46}$$

在对称群的群元作用下势能 V 是不变的，但原子的位移 $\boldsymbol{W}$ 则变成了 $\boldsymbol{W}'$，这表明

$V(W_1,W_2,\cdots,W_{3N})=V(W'_1,W'_2,\cdots,W'_{3N})$，即

$$V' = \frac{1}{2}\widetilde{\boldsymbol{W}}\boldsymbol{D}\boldsymbol{W} = \frac{1}{2}\widetilde{\boldsymbol{W}}'\boldsymbol{D}\boldsymbol{W}'$$

$$= \frac{1}{2}[\widetilde{\boldsymbol{D}^{\mathrm{disp}}(R)\boldsymbol{W}}]\boldsymbol{D}[\boldsymbol{D}^{\mathrm{disp}}(R)\boldsymbol{W}]$$

$$= \frac{1}{2}\widetilde{\boldsymbol{W}}\,\widetilde{\boldsymbol{D}^{\mathrm{disp}}(R)}\boldsymbol{D}\boldsymbol{D}^{\mathrm{disp}}(R)\boldsymbol{W} \tag{4.7-47}$$

由于 $\boldsymbol{D}^{\mathrm{disp}}(R)$是实的幺正矩阵,所以,

$$\widetilde{\boldsymbol{D}^{\mathrm{disp}}(R)} = \boldsymbol{D}^{\mathrm{disp}}(R)^{-1}$$

这样,由式(4.7－47)即得

$$\boldsymbol{D} = \boldsymbol{D}^{\mathrm{disp}}(R)^{-1}\boldsymbol{D}\boldsymbol{D}^{\mathrm{disp}}(R) \tag{4.7-48}$$

或

$$\boldsymbol{D}^{\mathrm{disp}}(R)\boldsymbol{D} = \boldsymbol{D}\boldsymbol{D}^{\mathrm{disp}}(R)$$

这就是所要证明的关系式(4.7－44).

力矩阵的块状对角　首先约化位移表示.因为 $\boldsymbol{D}^{\mathrm{disp}}(R)$是对称群 G 的一个可约表示,所以,总存在一个幺正矩阵 $\boldsymbol{C}$,使 $\forall R \in G$ 的$\{\boldsymbol{D}^{\mathrm{disp}}(R)\}$变成具有相同块状对角形式的矩阵,即

$$\boldsymbol{C}^{-1}\boldsymbol{D}^{\mathrm{disp}}(R)\boldsymbol{C} = \boldsymbol{D}^{\mathrm{disp}}(R)' = \sum_{p} \oplus n_p \boldsymbol{D}^{p}(R) \tag{4.7-49}$$

$\boldsymbol{D}^{p}(R)$是对称性群 G 的不可约表示,约化因子是 n_p.

$$n_p = \frac{1}{g}\sum_{R \in G} \chi^{\mathrm{disp}}(R)\chi^{p}(R)^{*}$$

其次以满足式(4.7－49)的幺正矩阵 $\boldsymbol{C}$ 对力矩阵 $\boldsymbol{D}$ 作相似变换,得

$$\boldsymbol{D}' = \boldsymbol{C}^{-1}\boldsymbol{D}\boldsymbol{C}$$

将式(4.7－48)代入上式,得

$$\boldsymbol{D}' = \boldsymbol{C}^{-1}\boldsymbol{D}^{\mathrm{disp}}(R)^{-1}\boldsymbol{D}\boldsymbol{D}^{\mathrm{disp}}(R)\boldsymbol{C}$$
$$= \boldsymbol{D}^{\mathrm{disp}}(R)'^{-1}\boldsymbol{D}'\boldsymbol{D}^{\mathrm{disp}}(R)'$$

于是，

$$\boldsymbol{D}^{\text{disp}}(R)'\boldsymbol{D}' = \boldsymbol{D}'\boldsymbol{D}^{\text{disp}}(R)' \quad \forall R \in G \qquad (4.7-50)$$

由式(4.7-49)知，$\boldsymbol{D}^{\text{disp}}(R)'$是块状对角的，故可表成

$$\boldsymbol{D}'^{\text{disp}} = \begin{bmatrix} D^1 & 0 & \cdots & 0 & 0 & \cdots \\ 0 & D^1 & \cdots & 0 & 0 & \cdots \\ \vdots & \vdots & & \vdots & \vdots & \\ 0 & 0 & \cdots & D^2 & 0 & \cdots \\ 0 & 0 & \cdots & 0 & D^2 & \cdots \\ \vdots & \vdots & & \vdots & \vdots & \end{bmatrix}$$

我们将力矩阵 $\boldsymbol{D}'$的矩阵元按 $\boldsymbol{D}^{\text{disp}}$的形式来标记，即

$$\boldsymbol{D}' = \begin{bmatrix} \boldsymbol{D}'^{11}_{11} & \cdots & \boldsymbol{D}'^{11}_{1n_1} & \boldsymbol{D}'^{12}_{11} & \cdots & \boldsymbol{D}'^{12}_{1n_2} & \cdots \\ \vdots & & \vdots & \vdots & & \vdots & \\ \boldsymbol{D}'^{11}_{n_11} & \cdots & \boldsymbol{D}'^{11}_{n_1n_1} & \boldsymbol{D}'^{12}_{n_11} & \cdots & \boldsymbol{D}'^{12}_{n_1n_2} & \cdots \\ \boldsymbol{D}'^{21}_{11} & \cdots & \boldsymbol{D}'^{21}_{1n_1} & \boldsymbol{D}'^{22}_{11} & \cdots & \boldsymbol{D}'^{22}_{1n_2} & \cdots \\ \vdots & & \vdots & \vdots & & \vdots & \\ \boldsymbol{D}'^{21}_{n_21} & & \boldsymbol{D}'^{21}_{n_2n_1} & \boldsymbol{D}'^{22}_{n_21} & \cdots & \boldsymbol{D}'^{22}_{n_2n_2} & \cdots \\ \vdots & & \vdots & \vdots & & \vdots & \end{bmatrix}$$

式中 $\boldsymbol{D}'^{pq}_{\alpha\beta}$是 $l_p \times l_q$ 维的子矩阵，其中 $\alpha = 1,2,\cdots,n_p$；$\beta = 1,2,\cdots,n_q$. 利用式(4.7-50)即得

$$\boldsymbol{D}^p(R)\boldsymbol{D}'^{pq}_{\alpha\beta} = \boldsymbol{D}'^{pq}_{\alpha\beta}\boldsymbol{D}^q(R) \qquad (4.7-51)$$

对所有的 $n_p \neq 0$、$n_q \neq 0$ 及所有 $R \in G$ 成立. $\boldsymbol{D}^p$ 及 $\boldsymbol{D}^q$ 都是群 G 的不可约表示. 于是，

$$\boldsymbol{D}'^{pq}_{\alpha\beta} = \begin{cases} 0 & \text{若 } p \neq q \\ f^p_{\alpha\beta}\boldsymbol{I}_{0lp} & \text{若 } p = q \end{cases} \qquad (4.7-52)$$

若力矩阵 $\boldsymbol{D}$ 是厄米的，则 $\boldsymbol{D}'$ 亦是厄米的，这时

$$f_{\alpha\beta}^{p}=(f_{\beta\alpha}^{p})^{*}$$

根据式(4.7－52)，可以将 $\boldsymbol{D}'$ 改写成

$$\boldsymbol{D}'=\begin{bmatrix} f'_{11}\boldsymbol{I}_{0l_1} & f'_{12}\boldsymbol{I}_{0l_1} & \cdots & f'_{1n_1}\boldsymbol{I}_{0l_1} & 0 & \cdots & & & \\ \vdots & & & & \vdots & & & & \\ f'_{n_1 1}\boldsymbol{I}_{0l_1} & \cdots & \cdots & f'_{n_1 n_1}\boldsymbol{I}_{0l_1} & 0 & \cdots & & & \\ 0 & \cdots & \cdots & 0 & f_{11}^{2}\boldsymbol{I}_{0l_2} & \cdots & f_{1n_2}^{2}\boldsymbol{I}_{0l_2} & 0 & \cdots \\ \vdots & & & \vdots & \vdots & & \vdots & \vdots & \\ & & & & f_{n_2 1}^{2}\boldsymbol{I}_{0l_2} & \cdots & f_{n_2 n_2}^{2}\boldsymbol{I}_{0l_2} & 0 & \cdots \\ . & & & & 0 & \cdots & 0 & f_{11}^{3}\boldsymbol{I}_{0l_3} & \cdots \\ & & & & \vdots & & \vdots & \vdots & \end{bmatrix}$$

其中 $\boldsymbol{I}_{0l_p}$ 是 $l_p\times l_p$ 的单位矩阵. l_p 是群 G 的不可约表示 $\boldsymbol{D}_G^p$ 的维数. n_p 是 $\boldsymbol{D}_G^p$ 在位移表示中出现的次数. 将 $\boldsymbol{D}'$ 中的行列重新排列，可得到

$$\boldsymbol{D}''=\begin{bmatrix} \boldsymbol{f}^1 & & & & & & & \\ & \ddots & & & & & & \\ & & \boldsymbol{f}^1 & & & & & \\ & & & \boldsymbol{f}^2 & & & & \\ & & & & \ddots & & & \\ & & & & & \boldsymbol{f}^2 & & \\ & & & & & & \boldsymbol{f}^3 & \\ & & & & & & & \ddots \end{bmatrix} \qquad (4.7-53)$$

其中 $\boldsymbol{f}^p$ 是 $n_p\times n_p$ 的子矩阵，共有 l_p 个. $\boldsymbol{D}''$ 是块状对角的. 为更具体起见，考虑这样一个例子：

$$\boldsymbol{D}^{\mathrm{disp}}(R)=2\boldsymbol{D}^{1}(R)$$

而 $\boldsymbol{D}^{1}(R)$ 是个三维表示矩阵. 这表明 $n_1=2$，$l_1=3$，当 $p\neq 1$ 时，

$n_p=0$.在这种情况下,力矩阵 $\boldsymbol{D}'$ 为

$$\boldsymbol{D}'=\begin{bmatrix} f_{11}^1\begin{bmatrix}1&0&0\\0&1&0\\0&0&1\end{bmatrix} & f_{12}^1\begin{bmatrix}1&0&0\\0&1&0\\0&0&1\end{bmatrix} \\ f_{21}^1\begin{bmatrix}1&0&0\\0&1&0\\0&0&1\end{bmatrix} & f_{22}^1\begin{bmatrix}1&0&0\\0&1&0\\0&0&1\end{bmatrix}\end{bmatrix}$$

$$=\begin{bmatrix} f_{11}^1 & 0 & 0 & f_{12}^1 & 0 & 0 \\ 0 & f_{11}^1 & 0 & 0 & f_{12}^1 & 0 \\ 0 & 0 & f_{11}^1 & 0 & 0 & f_{12}^1 \\ f_{21}^1 & 0 & 0 & f_{22}^1 & 0 & 0 \\ 0 & f_{21}^1 & 0 & 0 & f_{22}^1 & 0 \\ 0 & 0 & f_{21}^1 & 0 & 0 & f_{22}^1 \end{bmatrix}$$

以正交矩阵 $\boldsymbol{V}$ 对 $\boldsymbol{D}'$ 作相似变换,可将其行列重新排列而得到如下的形式

$$\boldsymbol{D}''=\boldsymbol{V}^{-1}\boldsymbol{D}'\boldsymbol{V}=\begin{bmatrix} f_{11}^1 & f_{12}^1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ f_{21}^1 & f_{22}^1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & f_{11}^1 & f_{12}^1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & f_{21}^1 & f_{22}^1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & f_{11}^1 & f_{12}^1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & f_{21}^1 & f_{22}^1 \end{bmatrix}=\begin{bmatrix} \boldsymbol{f}^1 & 0 & 0 \\ 0 & \boldsymbol{f}^1 & 0 \\ 0 & 0 & \boldsymbol{f}^1 \end{bmatrix}$$

这样,$\boldsymbol{D}''$是块状对角的,对于每一个 $n_p\neq 0$ 的不可约表示 $\boldsymbol{D}^p$,$n_p\times n_p$维的厄米矩阵$\boldsymbol{f}^p$ 在$\boldsymbol{D}''$中出现l_p 次.

分子的振动谱　由式(4.7－10)知,力矩阵 $\boldsymbol{D}$ 的本征值就是分子的振动频率的平方值ω^2,所以,$\boldsymbol{D}$ 的本征值谱就是分子的振动谱.由于相似变换不改变矩阵的本征值,所以可通过 $\boldsymbol{D}''$的本征

值方程来求出 $\boldsymbol{D}$ 的本征值. $\boldsymbol{D}''$的本征值方程为

$$\det\begin{vmatrix} \boldsymbol{f}^1-\lambda\boldsymbol{I}_0 & 0\cdots & 0\cdots & 0\cdots \\ 0\cdots & \boldsymbol{f}^1-\lambda\boldsymbol{I}_0 & 0\cdots & 0\cdots \\ 0\cdots & 0\cdots & \boldsymbol{f}^2-\lambda\boldsymbol{I}_0 & 0\cdots \\ 0\cdots & 0\cdots & 0\cdots & \boldsymbol{f}^2-\lambda\boldsymbol{I}_0 \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \end{vmatrix}=0 \quad (4.7-54)$$

式中 $\lambda=\omega^2$. 从上式可看出,对于每一个 $n_p\neq0$ 的 p,矩阵 $\boldsymbol{f}^p$ 的本征值 $\lambda_\alpha^p(\alpha=1,2,\cdots,n_p)$出现 l_p 次. 而 λ_α^p 可通过求解久期方程 $\det(\boldsymbol{f}^p-\lambda\boldsymbol{I}_0)=0$ 而得到. 由于 $\boldsymbol{f}^p$ 出现 l_p 次,所以 λ_α^p 必是 l_p 重简并的. 解方程(4.7－54)即可得到分子振动谱,其中对应于分子位移及转动的频率为零.

§4.7.3 振动谱及简正模的对称性分析

由于分子的势能十分难以精确计算,所以,往往利用分子的对称性来分析振动谱及简正模.

由本征值方程(4.7－54)可看出,力矩阵 $\boldsymbol{D}$ 的本征值 $\lambda=\omega^2$ 与群 G 的不可约表示 D_G^p 相应,其简并度为 l_p. 所以,只要约化位移表示 D_G^{disp},就可以知道 $\boldsymbol{D}$ 的本征值都属于群 G 的哪些不可约表示,都有几重简并,从而定性地确定振动的本征值谱.

例:氨分子 NH_3　氨分子具有点群 C_{3v}的对称性. 其不可约表示的特征标及位移表示的特征标列于表 4.6. 根据求约化系数的公式(2.6－6)可得

$$D^{\text{disp}}=3D^1\oplus D^2\oplus4D^3$$

由此可见,有三个属不可约表示 D^1 的非简并的本征值;有一个属 D^2 的非简并的本征值及四个具有 2 度简并的属 D^3 的本征值. 由于并非所有的自由度都是描述分子中原子的振动的,所以,求出的氨分子的本征值中亦非全是振动的本征值. 稍后,我们将讨论如何

剔去与分子的平移及转动相应的本征值，从而确定只属于分子振动的本征值谱.

表 4.6　点群 C_{3v}的特征标表

C_{3v}	E	$2c_3$	$3Ic'_2=3\sigma_v$
D^1	1	1	1
D^2	1	1	-1
D^3	2	-1	0
D^{disp}	12	0	2

由于每一个 ω_j^2 都对应存在一个简正模 q_j，而 ω_j^2 是用群 G 的不可约表示标记的，所以，q_j 亦按该不可约表示而变换，即形成了群 G 的不可约表示的基. 这点可从分子势能的表示式来说明. 用简正坐标表示的势能项为

$$V=\frac{1}{2}\sum_j\omega_j^2q_j^2$$

而且，V 及 ω_j^2 在分子的对称性群 G 的作用下是不变的. 如果 ω_j^2 是非简并的，即所有的 ω_j^2 都有不同的值，V 在群 G 的作用下要保持不变，则只有 $P_Rq_j=\pm q_j$. 这表明，ω_j^2 是非简并的，相应的简正模就按群 G 的一维不可约表示而变. 若 ω_j^2 是三重简并的，即 $\omega_1^2=\omega_2^2=\omega_3^2$，则势能项中必存在这样的项：$\omega_1^2(q_1^2+q_2^2+q_3^2)$. 为保持 V 在群 G 作用下的不变性，q_1,q_2 及 q_3 只能在它们之间变换，即成为群 G 的一个三维不可约表示的基. 可见，除偶然简并外，具有相同频率的简正模形成了对称群 G 的一个不可约表示的基. 也因此可以通过约化位移表示来对简正模分类.

由于分子的平移及转动并不发生原子间的相对运动，所以，要将描述平移及转动的六个自由度对 χ^{disp} 的贡献减去，才可求得振动的简正模的分类.

现将描述平移运动的自由度选作沿 x,y 及 z 轴的位移，在对称群 G 的作用下，这个位移犹如三维矢量那样转动，因而可求出

其特征标

$$\chi^{平}(R)=\pm(1+2\cos\theta) \qquad (4.7-55)$$

其中正号对应于正当转动，负号对应于非正当转动．描述分子转动的三个自由度 R_x，R_y 及 R_z，在群 G 的作用下如轴矢量那样变换，即它们在反演作用下是不变的．因此，对于 $R\in G$ 为正当转动还是非正当转动都有

$$\chi^{转}(R)=(1+2\cos\theta) \qquad (4.7-56)$$

根据式(4.7－40)，将平移及转动对特征标的贡献从 $\chi^{\text{disp}}(R)$ 中减去后，应为

$$\chi^{振}(R)=\begin{cases}[u(R)-2](1+2\cos\theta) & 当 R 为正当转动\\ -u(R)(1+2\cos\theta) & 当 R 为非正当转动\end{cases} \qquad (4.7-57)$$

再利用约化公式(2.6－6)，即可求出依对称性群 G 的各不可约表示变换的简正模的数目．如对于氨分子，简正模的分类为 $2D^1\oplus 2D^3$．

由于 q_j 是由分子的 $3N$ 个位移组合而成的，且依群 G 的某一不可约表示的基而变换，所以，可以利用投影算符从 $3N$ 个位移中将 q_j 选出，从而得到简正振动 q_j 的原子的位移图．下面以水分子为例说明之．

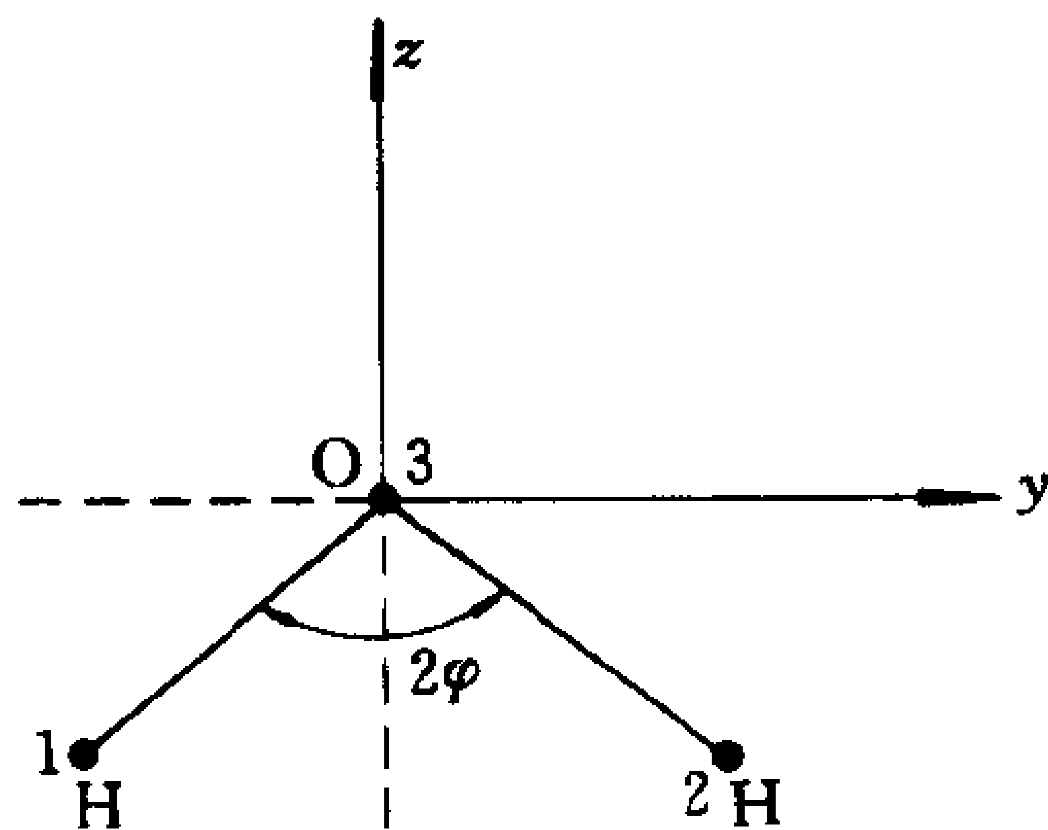


图 4.16

水分子具有点群 C_{2v} 的对称性，键角 $2\varphi\approx105°$．当坐标系的选取如图 4.16 所示时，点群 C_{2v} 的四个群元分别是 E、c_{2z}、Ic_{2x} 及 Ic_{2y}，它们各自成一类．根据上面给出的计算位移表示的振动特征标的公式得

$$\chi^{振}(E)=3 \quad \chi^{振}(c_{2z})=1$$

$$\chi^{振}(Ic_{2x})=3 \quad \chi^{振}(Ic_{2y})=1$$

于是,可将点群 C_{2v}的各不可约表示及位移表示的特征标同列于表 4.7.

表 4.7 点群 C_{2v}特征标表

	E	c_{2z}	Ic_{2x}	Ic_{2y}
D^1 A_1	1	1	1	1
D^2 A_2	1	1	-1	-1
D^3 B_1	1	-1	1	-1
D^4 B_2	1	-1	-1	1
$\chi^{振}$	3	1	3	1

再利用公式(2.6-6)求得 $a_{A_1}=2, a_{A_2}=a_{B_2}=0, a_{B_1}=1$. 这表明水分子共有三个振动简正模,其中两个具有点群 C_{2v}的不可约表示 A_1 的对称性,另一个则具有 B_1 的对称性.

利用投影算符分析这三个简正模的原子位移图象. 由投影算符的一般表示式(2.7-11)得到相应于不可约表示 A_1 的投影算符

$$P^{A_1}=\frac{1}{4}(P_E+P_{c_{2z}}+P_{Ic_{2x}}+P_{Ic_{2y}})$$

(1) 作用于原子沿 x 轴方向的位移分量上,得

$$P^{A_1}x_1=x_1-x_2-x_1+x_2=0$$

$$P^{A_1}x_3=x_3-x_3-x_3+x_3=0$$

这表明具有 A_1 对称性的简正模没有沿 x 方向的运动.

(2) 作用于沿 y 轴方向的位移分量上,得

$$P^{A_1}y_1=y_1-y_2+y_1-y_2=2(y_1-y_2)$$

$$P^{A_1}y_3=y_3-y_3-y_3+y_3=0$$

这表明,氧原子没有沿 y 方向的位移运动,而两个氢原子都可能

沿 y 方向彼此相向或相背运动.

(3) 沿 z 方向的运动

$$P^{A_1}z_1 = z_1 + z_2 + z_1 + z_2 = 2(z_1 + z_2)$$

$$P^{A_1}z_3 = 4z_3$$

这表明,两个氢原子沿 z 轴是同向运动的,为了保持质心的稳定,氧原子必须作反向运动.

由上面的讨论,得到两个具有 A_1 对称性的简正模的原子位移图象如图 4.17(a)所示.相应的简正坐标为

$$q_1^{A_1} = y_1 - y_2 + z_1 + z_2 - \frac{2m_H}{m_O}z_3$$

$$q_2^{A_1} = y_2 - y_1 + z_1 + z_2 - \frac{2m_H}{m_O}z_3$$

其中,m_H 及 m_O 分别代表氢原子及氧原子的质量.

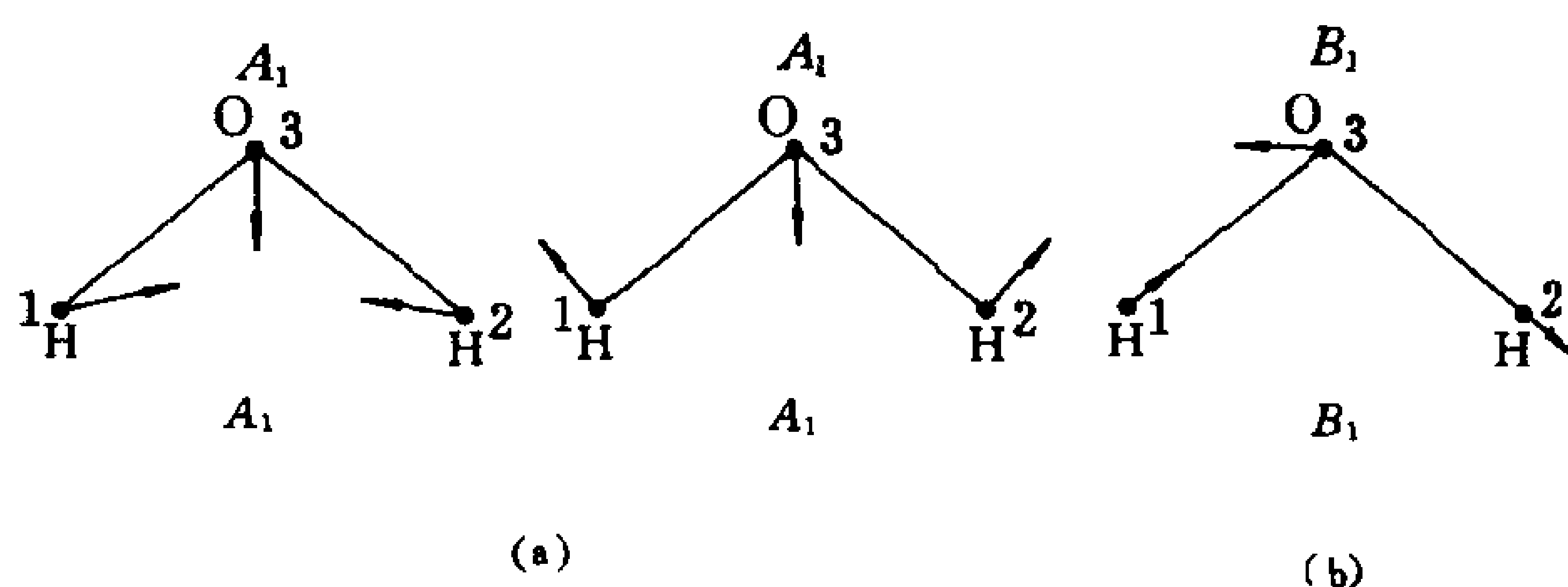


图 4.17 (a) A_1 模的原子位移图 (b) B_1 模的原子位移图

现在,来考虑 B_1 模.用投影算符 P^{B_1}作用于 x_1 及 x_3 后,结果是沿 x 轴方向没有相对运动.作用于 z_1 及 z_3 后得到

$$P^{B_1}z_1 = 2(z_1 - z_2) \quad 及 \ P^{B_1}z_3 = 0$$

这表明氧原子没有 z 方向的运动,而两个氢原子沿 z 轴方向运动是反相的.仅用投影算符来确定沿 y 轴方向的振动是困难的,因为其结果与均匀平移相混合.投影算符作用于 y 轴方向运动后,得

$$P^{B_1}y_1 = y_1 + y_2 + y_2 + y_1 = 2(y_1 + y_2) \quad 及 \quad P^{B_1}y_3 = 4y_3$$

这个结果也可看作是分子整体的平动.但是,当考虑到氧原子在 x 及 z 方向均无运动,而两个氢原子沿 z 方向反向运动(若 z_1 为正,z_2 为负),那么为了使分子不发生转动,y_3 必须是负的.根据这些考虑,就得到 B_1 模的原子位移图象如图 4.17 中的(b)所示.相应的简正坐标为

$$q^{B_1} = y_1 + y_2 - \frac{2m_{\mathrm{H}}}{m_{\mathrm{O}}}y_3 + z_1 - z_2$$

从上例可以看出,利用投影算符求简正模的原子位移图,结果不一定是唯一的.一方面是因为投影算符不仅可将依不可约表示变换的简正模选出来,同时还可将质心的平移及转动也挑选出来;另一方面是当有不止一个简正模依某一不可约表示变换时,投影算符也不能将它们的运动彼此分开,而只能选出这些运动之间的线性组合.要唯一确定简正模的原子位移图,必须知道核间的相互作用力,求解动力学方程,得到本征值 ω_j^2 及本征矢.当然,如果从实验上已测得单模的振动频率,那么,单用对称性分析亦能确定简正模的运动.

习　　题

1. 证明:由于 $m_i \geqslant 1$,所以不等式

$$1 \leqslant \sum_{i=1}^{\lambda}\left(1 - \frac{1}{m_i}\right) < 2 \text{ 中的 } \lambda \text{ 只能取 2 和 3.}$$

2. 试证明绕交角为 θ 的 u 轴及 v 轴转过 π 角的乘积仍为一个转动,其转轴过 u、v 轴的交点并且垂直于 u、v 平面.

3. 证明,垂直于轴 AA' 的水平镜面不会使轴 AA' 成为双向轴.

4. 证明不存在 $n>3$ 的 D_{nd} 群,并分析 D_{nd} 群的类数.

5. 证明 (x, y, z) 三个函数是群 O 的不可约表示 T_1 的基函数,也是群 O_{h} 的不可约表示 T_1 的基函数.

6. 写出晶体点群 $C_{2\mathrm{h}}$ 及 D_2 的乘法表及其类.

7. 在晶体点群 $C_{4\mathrm{h}}$ 中,群元的子集 $\{E, c_4, c_4^3, c_2\}$ 是它的不变子群 S,试

找出商群 C_{4h}/S 的不可约表示.

8. 找出点群 C_{3v}的不可约表示矩阵及每一个不可约表示的基函数.

9. 根据点群 C_{2h}的不可约表示来对轴矢量的分量加以分类.

10. 已知点群 T 的三维表示的基函数是 x、y 及 z. 试构造 T 群的三维表示的表示矩阵.

11. 证明点群 D_n 是由 a 及 b 两个元生成的,生成关系是 $a^n = b^2 = (ab)^2 = E$,E 是单位元.

12. 证明点群 O 的所有群元都是绕四度轴的转动生成的;找出群 O 的所有子群,并判明哪些是不变子群.

13. 试证明点群 D_{nd}的主轴是 $2n$ 度转动及演轴.

14. 试证明六角晶系的晶体的介电常数张量的形式为 $\begin{bmatrix} \varepsilon_{/\!/} & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_{\perp} & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_{\perp} \end{bmatrix}$.

其中 $\varepsilon_{/\!/}$ 及 $\varepsilon_{\perp}$ 分别为平行及垂直于六度轴的分量.

15. 试作出双点群 D_{2d}^{D}的群表及其类,并找出其正规子群.

16. 试作出双点群 C_2^{D} 及 C_{3v}^{D}的群表及类.

17. 试利用点群 D_3 的特征标表,导出双点群 D_3^{D} 的特征标表.

18. 试求出双点群 O^{D} 的特征标表.

19. 试将水分子的力矩阵 $\boldsymbol{D}$ 块状对角化.

20. AB_4 的分子具有点群 C_{4v}的对称性,各原子核的平衡位形如图 4.18 所示,试将其振动的简正模分类.

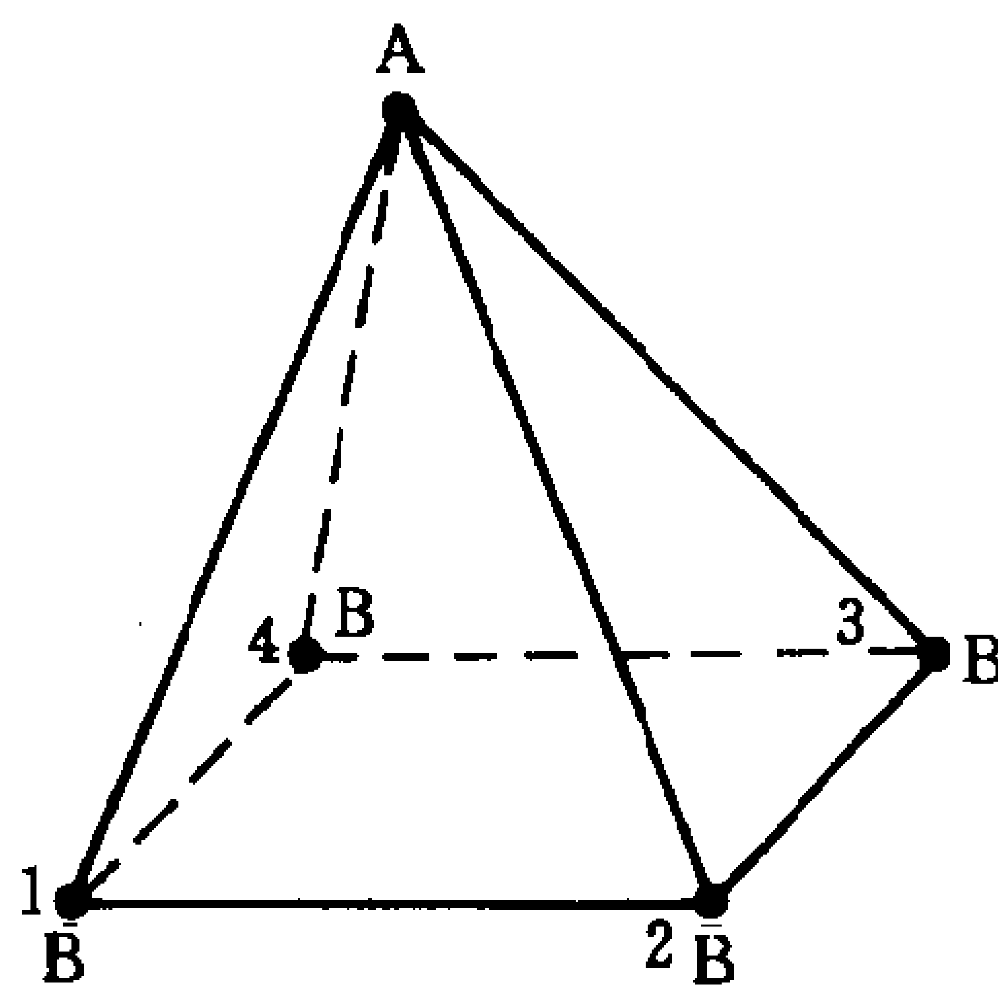


图 4.18

第五章

群论与量子力学

§5.1 哈密顿算符的群

哈密顿算符的变换性质[11] 设哈密顿算符是坐标的函数 $\hat{H}(\boldsymbol{r})$，$f(\boldsymbol{r})$是同一坐标系的函数(不一定是 $\hat{H}(\boldsymbol{r})$的本征函数). 令

$$g(\boldsymbol{r}) = \hat{H}(\boldsymbol{r})f(\boldsymbol{r}) \tag{5.1-1}$$

根据式(2.4-6)，$g(\boldsymbol{r})$亦可表示为

$$g(\boldsymbol{r}) = P_R g(R\boldsymbol{r}) \tag{5.1-2}$$

由式(5.1-1)得

$$g(R\boldsymbol{r}) = \hat{H}(R\boldsymbol{r})f(R\boldsymbol{r}) \tag{5.1-3}$$

由以上三式，我们得

$$\hat{H}(\boldsymbol{r})f(\boldsymbol{r}) = P_R\hat{H}(R\boldsymbol{r})f(R\boldsymbol{r}) = P_R\hat{H}(R\boldsymbol{r})P_{R^{-1}}f(\boldsymbol{r}) \tag{5.1-4}$$

它对任意函数 $f(\boldsymbol{r})$均成立. 因此，

$$\hat{H}(\boldsymbol{r}) = P_R\hat{H}(R\boldsymbol{r})P_{R^{-1}} \tag{5.1-5}$$

由于 $P_R P_{R^{-1}} = P_E$，以及 $P_R P_R^{-1} = P_E$，故

$$P_R^{-1} = P_{R^{-1}} \tag{5.1-6}$$

这样，式(5.1-5)就可表为

$$\hat{H}(\boldsymbol{r}) = P_R\hat{H}(R\boldsymbol{r})P_R^{-1} \tag{5.1-7}$$

如果系统在经受一个变换 R 之后，哈密顿算符的形式不变，即 $R\boldsymbol{r} = \boldsymbol{r}$，而

$$\hat{H}(R\boldsymbol{r}) = \hat{H}(\boldsymbol{r}') = \hat{H}(\boldsymbol{r}) \tag{5.1-8}$$

那么，式(5.1－7)变成

$$\hat{H}(\boldsymbol{r}) = P_R\hat{H}(\boldsymbol{r})P_R^{-1} \tag{5.1-9}$$

或

$$\hat{H}(\boldsymbol{r})P_R = P_R\hat{H}(\boldsymbol{r}) \tag{5.1-10}$$

上式表明，当系统的哈密顿算符在 R 的作用下不变时，则它与 R 相应的函数变换算符 P_R 对易.

可以证明，氢原子的哈密顿算符在绕过原点的任意轴转过任意角度的转动下是不变的，但在平移变换下，哈密顿算符的形式发生了变化；对于晶体的单电子哈密顿算符，在特定的平移变换下是不变的.

哈密顿算符的群　若有两个变换 R 及 S 使哈密顿算符不变，则其乘积 RS 亦使哈密顿算符不变；恒等变换 E 显然使哈密顿算符不变；当 $\hat{H}(\boldsymbol{r}) = \hat{H}(R\boldsymbol{r})$ 时，必有 $\hat{H}(\boldsymbol{r}') = \hat{H}(R\boldsymbol{r}')$，其中 $\boldsymbol{r}' = R\boldsymbol{r}$. 因此，$\hat{H}(R^{-1}\boldsymbol{r}) = \hat{H}(\boldsymbol{r})$，这表明 R 使 $\hat{H}(\boldsymbol{r})$ 不变时，其逆 R^{-1} 亦使 $\hat{H}(\boldsymbol{r})$ 不变. 最后，变换操作之间的乘积服从结合律. 因此，使哈密顿算符不变的所有变换 $\{R\}$ 组成一个群，这个群就称为**哈密顿算符的群，或称薛定谔方程的群**.

由于函数变换算符集 $\{P_R\}$ 与 $\{R\}$ 是一一对应的，所以，与 $\{R\}$ 相应的 $\{P_R\}$ 亦构成群，这个群中的任意群元均与哈密顿算符对易. 这个群亦称为哈密顿算符群或薛定谔方程群.

晶体单电子的薛定谔方程是

$$\hat{H}\psi = E\psi$$

其中

$$\hat{H}(\boldsymbol{r})=-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}+\frac{\partial^2}{\partial z^2}\right)+V(\boldsymbol{r}) \qquad (5.1-11)$$

$\psi(\boldsymbol{r})$是单电子波函数；E 是电子的能量本征值；$V(\boldsymbol{r})$是势能项，它包括了离子实所产生的势场及其它电子所产生的平均势场，所以，$V(\boldsymbol{r})$是个十分难以精确获得的函数．但是，由于 $V(\boldsymbol{r})$的对称性与晶格的对称性是相同的，所以，在晶体的对称性群作用下，$V(\boldsymbol{r})$不变，即 $R\in G$，则有 $V(R\boldsymbol{r})=V(\boldsymbol{r})$．在对称群的群元作用下，算符$\nabla^2$亦是不变的，因此有

$$\hat{H}(R\boldsymbol{r})=\hat{H}(\boldsymbol{r}) \qquad \forall R\in G$$

这表明，晶体单电子薛定谔方程的群就是晶体的对称群．

$\hat{H}(\boldsymbol{r})$的本征函数与基函数[4] 我们通过三个定理给出群表示理论与量子理论之间最重要的联系．

定理一 $\hat{H}$ 的具有相同本征值的本征函数，构成薛定谔方程群 G 的一个表示的基函数．

证明： 设 E 是$\hat{H}$ 的l 重简并的本征值，于是，相应于这个本征值 E，有一套线性无关的本征函数$\{\varphi_n(\boldsymbol{r})\}$存在，满足方程

$$\hat{H}(\boldsymbol{r})\varphi_n(\boldsymbol{r})=E\varphi_n(\boldsymbol{r}) \qquad n=1,2,\cdots,l \quad (5.1-12)$$

取 G 中任一元P_R，作用于式(5.1－12)的两边，由式(5.1－10)得

$$\hat{H}(\boldsymbol{r})P_R\varphi_n(\boldsymbol{r})=EP_R\varphi_n(\boldsymbol{r}) \qquad (5.1-13)$$

上式表明，函数 $P_R\varphi_n(\boldsymbol{r})$同样也是 $\hat{H}$ 的具有本征值E 的一个本征函数．由于 E 是l 重简并的，所以，本征函数 $P_R\varphi_n(\boldsymbol{r})$必然是 l 个本征函数$\{\varphi_n(\boldsymbol{r})\}$的线性组合，即

$$P_R\varphi_n(\boldsymbol{r})=\sum_{m=1}^{l}D(R)_{mn}\varphi_m(\boldsymbol{r}) \qquad (5.1-14)$$

对每一个 $n=1,2,\cdots,l$ 都成立.上式确定了 l^2 个 $D(R)_{mn}$,从而确定了一个 $l\times l$ 的方矩阵 $\boldsymbol{D}(R)$.下面证明,以这种方法确定的矩阵群$\{\boldsymbol{D}(R)\}$是薛定谔方程群的表示.

取群 G 中的任意元 P_R、P_S,由式(5.1-14),有

$$
\begin{aligned}
P_R\varphi_p(\boldsymbol{r}) &= \sum_{m=1}^{l} D(R)_{mp}\varphi_m(\boldsymbol{r}) \\
P_S\varphi_n(\boldsymbol{r}) &= \sum_{p=1}^{l} D(S)_{pn}\varphi_p(\boldsymbol{r}) \\
P_RP_S\varphi_n(\boldsymbol{r}) &= P_{RS}\varphi_n(\boldsymbol{r}) = \sum_{m=1}^{l} D(RS)_{mn}\varphi_m(\boldsymbol{r})
\end{aligned}
\tag{5.1-15}
$$

上式左边亦可表为

$$
\begin{aligned}
P_R\sum_{p=1}^{l} D(S)_{pn}\varphi_p(\boldsymbol{r}) &= \sum_{p=1}^{l} D(S)_{pn}\sum_{m=1}^{l} D(R)_{mp}\varphi_m(\boldsymbol{r}) \\
&= \sum_{m=1}^{l}\Big[\sum_{p=1}^{l} D(R)_{mp}D(S)_{pn}\Big]\varphi_m(\boldsymbol{r}) \\
&= \sum_{m=1}^{l} D(RS)_{mn}\varphi_m(\boldsymbol{r})
\end{aligned}
\tag{5.1-16}
$$

由式(5.1-15)与(5.1-16)知,当 $P_RP_S=P_{RS}$时,有

$$\boldsymbol{D}(R)\boldsymbol{D}(S)=\boldsymbol{D}(RS)$$

于是定理得证.

这个定理告诉我们,在不知道能量本征值的具体数值时,我们就可以利用系统的对称性来确定能级的简并度以及本征函数的变换性质.但要注意的是,群 G 的不可约表示的基函数不一定就是 $\hat{H}(\boldsymbol{r})$的本征函数.

定理二 如果不存在偶然简并,则依薛定谔方程群 G 的一个不可约表示变换的 $\hat{H}(\boldsymbol{r})$的本征函数,属于同一能量本征值.

在证明定理之前,首先介绍有关偶然简并的概念.由定理一

知，$\hat{H}(\boldsymbol{r})$的对称性决定了能量的简并度.因此，凡由于对称性引起的简并，就称为**必然简并**，而把由于非对称性引起的简并称为**偶然简并**.偶然简并可以由于某些参数值的选择(如核电荷，外磁场强度……)而引起.例如考虑一个费米子系统的两个能级 A 及 B(如图 5.1)，每个能级都可以接纳两个费米子，其中一个自旋向上，

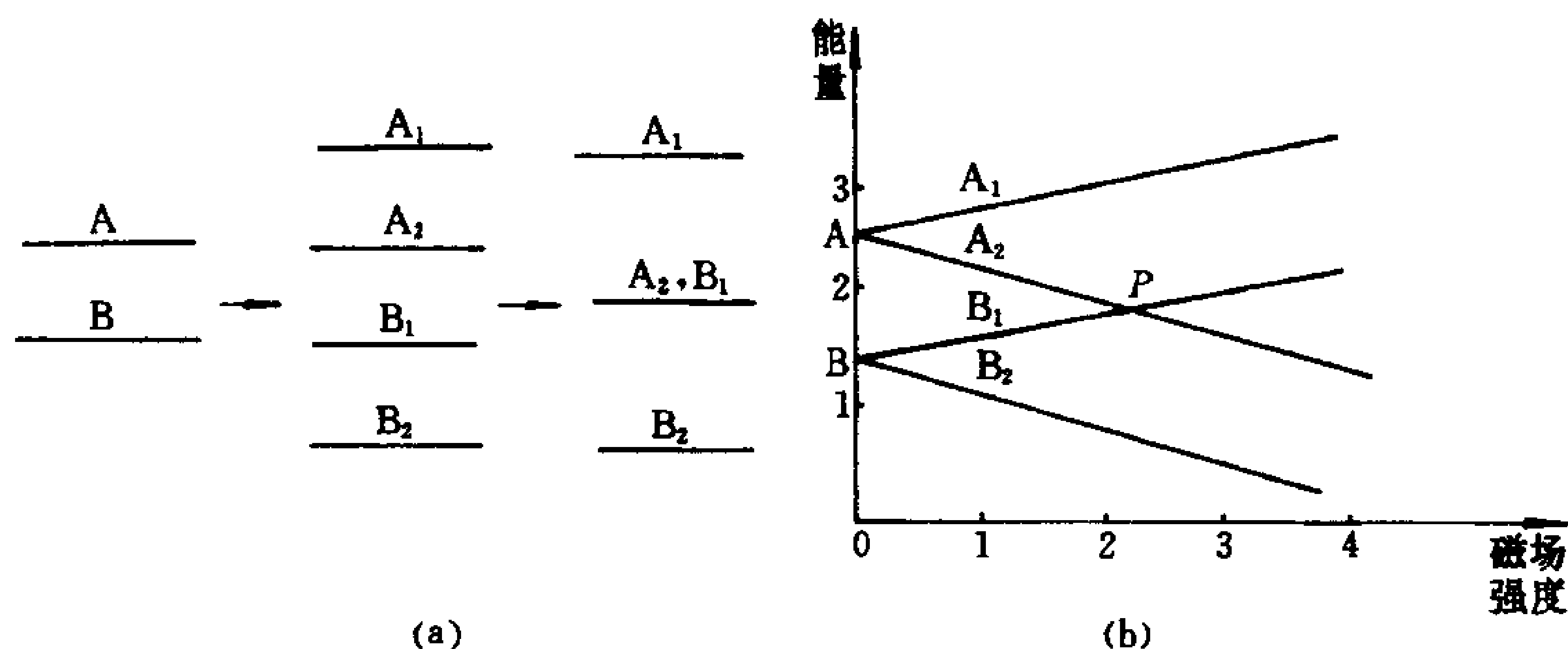


图 5.1 (a) 磁场中能级的分裂及 A_2 与 B_1 的偶然简并

(b) 能级间距随磁场强度而变

另一个自旋向下.在不存在外磁场的情况下，自旋取向并不影响系统的能级，所以，能级 A 及 B 都是双重简并的.现在加入一个磁场，自旋取向不同的粒子，其磁矩与磁场的相互作用能就不同.因此，每个能级都分裂为两个能级：A_1 与 A_2，B_1 与 B_2.随着磁场强度的增加，这些能级之间的间距亦发生变化，如图 5.1 中的(b).由图清楚地看出，对于磁场的某些值，能级 A_2 及 B_1 的能量将会重合(在 P 点处)因而发生简并.但当磁场取另外的值时，A_2 及 B_1 仍然是分开的.可见，在 P 处能级的简并性取决于参数(磁场强度)的取值，所以是偶然简并.A、B 两个级能在没有磁场时的简并性是由于系统的对称性引起的，因此，是必然简并，它的消除只能通过对称性的降低来实现.下面就来证明定理二.

已知 $\hat{H}(\boldsymbol{r})$的 l 个本征函数，构成了群 G 的第 j 个不可约表

示的基，因此，可将本征函数表为$\{\varphi_n^j(\boldsymbol{r})\}$，$n=1,2,\cdots,l$. 且

$$\forall P_R \in G \qquad P_R\varphi_n^j(\boldsymbol{r}) = \sum_{m=1}^{l} D^j(R)_{mn}\varphi_m^j(\boldsymbol{r})$$

$\{\boldsymbol{D}^j(R)\}$是群 G 的不可约表示.

如果认为$\{\varphi_n^j(\boldsymbol{r})\}$分属 l 个不同的本征值$E_1 \neq E_2 \neq \cdots \neq E_l$，那么，

$$\left.\begin{aligned}\hat{H}(\boldsymbol{r})\varphi_k^j(\boldsymbol{r}) = E_k\varphi_k^j(\boldsymbol{r})\\ \hat{H}(\boldsymbol{r})\varphi_m^j(\boldsymbol{r}) = E_m\varphi_m^j(\boldsymbol{r})\end{aligned}\right\} \qquad (5.1-17)$$

且 $E_k \neq E_m$. 现以 P_R 作用于式(5.1-17)的两边，得

$$\begin{aligned}P_R\hat{H}(\boldsymbol{r})\varphi_k^j(\boldsymbol{r}) &= P_RE_k\varphi_k^j(\boldsymbol{r}) = E_kP_R\varphi_k^j(\boldsymbol{r})\\ &= E_k\sum_{m=1}^{l} D^j(R)_{mk}\varphi_m^j(\boldsymbol{r}) \qquad (5.1-18)\end{aligned}$$

由于 $P_R\hat{H}(\boldsymbol{r}) = \hat{H}(\boldsymbol{r})P_R$，上式左边可表为

$$\begin{aligned}\hat{H}(\boldsymbol{r})P_R\varphi_k^j(\boldsymbol{r}) &= \hat{H}(\boldsymbol{r})\sum_{m=1}^{l} D^j(R)_{mk}\varphi_m^j(\boldsymbol{r})\\ &= \sum_{m=1}^{l} D^j(R)_{mk}\hat{H}(\boldsymbol{r})\varphi_m^j(\boldsymbol{r})\\ &= \sum_{m=1}^{l} D^j(R)_{mk}E_m\varphi_m^j(\boldsymbol{r}) \qquad (5.1-19)\end{aligned}$$

由式(5.1-18)及(5.1-19)得

$$E_k\sum_{m=1}^{l} D^j(R)_{mk}\varphi_m^j(\boldsymbol{r}) = \sum_{m=1}^{l} D^j(R)_{mk}E_m\varphi_m^j(\boldsymbol{r})$$

上式两边乘以 $\varphi_n^{j*}(\boldsymbol{r})$并对整个空间积分，由于基函数的正交归一关系，上式成为

$$E_kD^j(R)_{nk} = D^j(R)_{nk}E_n$$

即

$$(E_k - E_n)D^j(R)_{nk} = 0 \qquad (5.1-20)$$

当 $k \neq n$ 时，由于假设 $E_k \neq E_n$，所以，$D^j(R)_{nk}=0$，可见，矩阵 $\boldsymbol{D}^j(R)$ 是对角的，因此是个可约表示. 若假设 $\hat{H}(\boldsymbol{r})$ 的 l 个本征函数，分属 α 个不同值，则矩阵 $\boldsymbol{D}^j(R)$ 是包含有 α 个子矩阵的块状对角矩阵，因而是一个可约表示. 而题设 $\boldsymbol{D}^j(R)$ 是不可约表示，所以，l 个本征值只能是相同的. 于是定理得证.

定理三 若 $\varphi_k^j(\boldsymbol{r})$ 依哈密顿算符群 G 的第 j 个不可约表示的第 k 列基变换，那么，$\hat{H}(\boldsymbol{r})\varphi_k^j(\boldsymbol{r})$ 也依群 G 的第 j 个不可约表示第 k 列基而变换.

证明： 取任意的 $P_R \in G$，有

$$P_R\varphi_k^j(\boldsymbol{r}) = \sum_m D^j(R)_{mk}\varphi_m^j(\boldsymbol{r})$$

及

$$P_R\hat{H}(\boldsymbol{r}) = \hat{H}(\boldsymbol{r})P_R$$

以 P_R 作用于函数 $\hat{H}(\boldsymbol{r})\varphi_k^j(\boldsymbol{r})$，由上两式得

$$\begin{aligned} P_R[\hat{H}(\boldsymbol{r})\varphi_k^j(\boldsymbol{r})] &= \hat{H}(\boldsymbol{r})P_R\varphi_k^j(\boldsymbol{r}) \\ &= \hat{H}(\boldsymbol{r})\sum_m D^j(R)_{mk}\varphi_m^j(\boldsymbol{r}) \\ &= \sum_m D^j(R)_{mk}[\hat{H}(\boldsymbol{r})\varphi_m^j(\boldsymbol{r})] \end{aligned}$$

上式表明函数 $\hat{H}(\boldsymbol{r})\varphi_k^j(\boldsymbol{r})$ 是依群 G 第 j 个不可约表示第 k 列基变换的.

§5.2 久期行列式的块对角化

群论在量子力学中的一个重要应用，就是简化薛定谔方程的求解过程，因而在分子轨道理论及固体能带计算中被广泛应用，而其中所包含的思想是十分简单的.

问题的提出 通常,为求解不显含时的薛定谔方程

$$\hat{H}(\boldsymbol{r})\psi(\boldsymbol{r})=E\psi(\boldsymbol{r}) \qquad (5.2-1)$$

的能量本征值 E 及相应的能量本征函数 $\psi(\boldsymbol{r})$,往往用一套已知的完全函数集 $\varphi_1(\boldsymbol{r})$、$\varphi_2(\boldsymbol{r})$、…将 $\psi(\boldsymbol{r})$展开为

$$\psi(\boldsymbol{r}) = \sum_{p=1}^{\infty} c_p\varphi_p(\boldsymbol{r}) \qquad (5.2-2)$$

上式代入式(5.2－1)后,得

$$\sum_{p=1}^{\infty} c_p\{\hat{H}\varphi_p(\boldsymbol{r}) - E\varphi_p(\boldsymbol{r})\} = 0 \qquad (5.2-3)$$

以 $\varphi_q(\boldsymbol{r})$与上式作内积,得

$$\sum_{p=1}^{\infty} c_p\{(\varphi_q(\boldsymbol{r}),\hat{H}\varphi_p(\boldsymbol{r})) - E(\varphi_q(\boldsymbol{r}),\varphi_p(\boldsymbol{r}))\} = 0$$

其中 $q=1,2,\cdots$ (5.2－4)

这是一个包含无限多个方程的线性方程组.为使展开系数 c_p 存在非零解,要求式(5.2－4)的系数行列式为零,即

$$|(\varphi_q(\boldsymbol{r}),\hat{H}\varphi_p(\boldsymbol{r}))-E(\varphi_q(\boldsymbol{r}),\varphi_p(\boldsymbol{r}))|=0 \qquad (5.2-5)$$

上式左边是一个无限行和列的行列式,一般称之为**久期行列式**,式(5.2－5)称为**久期方程**.为了解此方程,必须作截断近似,即仅取 N 个 $\varphi_p(\boldsymbol{r})$来展开本征函数 $\psi(\boldsymbol{r})$.这样,久期行列式就成为 $N\times N$ 的行列式,久期方程就是 E 的一个 N 次多项式方程,可解得 N 个能量值 E.将每一个能量值 E 代回式(5.2－4),即能求出相应的一套系数$\{c_p\}$,再由式(5.2－2)即可获得该能量 E 的相应的本征函数 $\psi(\boldsymbol{r})$.

一般说来,N 是个很大的值,所以,整个计算是很复杂的.当我们应用群论以后,可将计算大为简化而又丝毫也不降低计算结果的精度.

不变算符的矩阵元定理　如果算符 $\hat{H}$ 在群 G 的所有元的作用下不变，函数集 $\{\varphi_n^p(\boldsymbol{r})\}$ 及 $\{f_m^i(\boldsymbol{r})\}$ 分别是群 G 的第 p 个及第 i 个不可约表示的基函数，那么，算符 $\hat{H}$ 的矩阵元满足下式

$$(\varphi_l^p, \hat{H}f_k^i) = \delta_{pi}\delta_{lk}(\varphi_\mu^p, \hat{H}f_\mu^p) \qquad (5.2-6)$$

其中，$(\varphi_\mu^p, \hat{H}f_\mu^p)$ 是与 μ 无关的常数.

证明：　由§5.1 的定理三知，若 f_k^i 是群 G 的第 i 个不可约的第 k 列基，则 $\hat{H}f_k^i$ 亦是群 G 的第 i 个不可约表示第 k 列的基. 根据函数的正交性定理式(2.5-8)，有

$$(\varphi_l^p, \hat{H}f_k^i) = \delta_{pi}\delta_{lk}f$$

其中 $f = (\varphi_\mu^p, \hat{H}f_\mu^p)$ 是与 μ 无关的常数，定理得证.

久期行列式的对角化[5][11]　首先将式(5.2-2)的已知完全函数集组合成依群 G 的不可约表示变换的函数，这种函数称为**对称化波函数**，记作 $\varphi_{im}^p(\boldsymbol{r})$. 这个记号表示该波函数依群 G 的第 p 个不可约表示第 m 列基变换，i 表示具有这种特殊对称性的波函数出现的次数. 将投影算符作用于完全函数集的函数上，即可组合出属于群 G 的对称化波函数. 然后以对称化波函数将本征函数 $\psi(\boldsymbol{r})$ 展开为

$$\psi(\boldsymbol{r}) = \sum_i \sum_p \sum_m c_{im}^p \varphi_{im}^p(\boldsymbol{r}) \qquad (5.2-7)$$

将上式代入式(5.2-1)，就得到久期方程

$$\left|(\varphi_{jn}^q, \hat{H}\varphi_{im}^p) - E(\varphi_{jn}^q, \varphi_{im}^p)\right| = 0 \qquad (5.2-8)$$

根据基函数的正交性定理及不变算符的矩阵元定理，$(\varphi_{jn}^q, \varphi_{in}^p)$ 及 $(\varphi_{jn}^q, \hat{H}\varphi_{im}^p)$ 仅当 $p = q$ 及 $m = n$ 时才不为零. 在经过行和列的重新调整后，将同一个不可约表示的同一列基函数放在一起. 这样，久期行列式就成为对角的或块状对角的了. 由于久期行列式分裂成若干个较低阶的子行列式，所以，求解久期方程的数值计算量就大为减少[23]. 子行列式的维数取决于不可约表示出现的次数；相

同的子行列式数取决于不可约表示的维数. 例如,已知函数集$\{\varphi_p(\boldsymbol{r})\}$有六个函数,它们可以组成依群 G 的不可约表示 D^1(一维)、D^2(二维)及 D^3(三维)变换的六个对称化波函数:φ^1;φ_1^2,φ_2^2;$\varphi_1^3,\varphi_2^3,\varphi_3^3$. 由于群 G 的不可约表示都只出现一次,所以,久期行列式是对角的,即子行列式都是一阶的. 如果令

$$K_{nm}^{qp}=(\varphi_n^q,\hat{H}\varphi_m^p)-E(\varphi_n^q,\varphi_m^p),$$

则久期方程可表为

$$\begin{vmatrix} K^{11} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & K_{11}^{22} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & K_{22}^{22} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & K_{11}^{33} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & K_{22}^{33} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & K_{33}^{33} \end{vmatrix}=0$$

式中 $K_{11}^{22}=K_{22}^{22}, K_{11}^{33}=K_{22}^{33}=K_{33}^{33}$.

如果上述六个已知函数,可分别组成群 G 的不可约表示 D^1 以及 D^2 的两套基,即 φ_{11}^1;φ_{21}^1;$\varphi_{11}^2,\varphi_{12}^2$;$\varphi_{21}^2,\varphi_{22}^2$. 若令

$$K_{in\,jm}^{qp}=(\varphi_{in}^q,\hat{H}\varphi_{jm}^p)-E(\varphi_{in}^q,\varphi_{jm}^p)$$

则仅当 $q=p$ 及 $n=m$(i,j 可不相同)时,才不为零. 这样,久期方程可表为

$$\begin{vmatrix} K_{11\,11}^{11} & K_{11\,21}^{11} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ K_{21\,11}^{11} & K_{21\,21}^{11} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & K_{11\,11}^{22} & K_{11\,21}^{22} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & K_{21\,11}^{22} & K_{21\,21}^{22} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & K_{12\,12}^{22} & K_{12\,22}^{22} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & K_{22\,12}^{22} & K_{22\,22}^{22} \end{vmatrix}=0$$

可见,久期行列式分裂为三个二阶子行列式.其中以 $K^{22}_{in\,jm}$组成的两个二阶子行列式是相同的.

可见,使久期行列式块状对角的关键是用已知的函数集组成对称化波函数.下面的例子给出了组合对称化波函数的具体步骤.

例 求苯分子(C_6H_6)的对称化波函数.

(1) 分析所研究的系统的对称性,确定其所属的对称群 G.

苯分子有六个氢原子及六个碳原子,图5.2给出了苯分子结构的示意图.为简单起见,我们只考虑由六个碳原子组成的结构.苯分子的完全对称性群应为 D_{6h}群.如果忽略其在分子平面上的对称性,可以认为苯分子具有点群 C_6 的对称性.

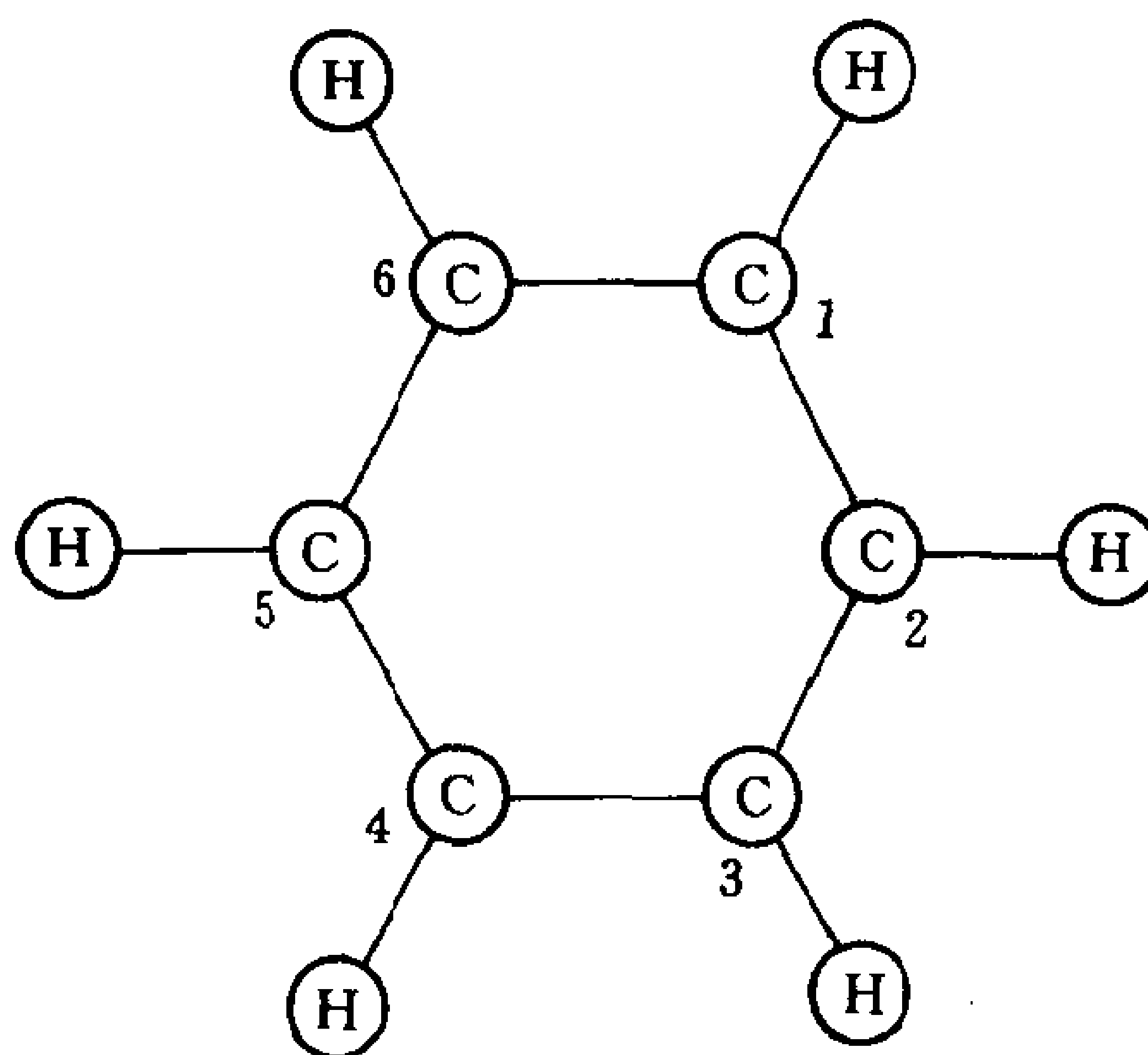


图5.2 苯分子的结构

(2) 用已知的函数集作为对称群 G 的一个可约表示的基,求出这个表示的特征标.

在这里,就是用六个碳原子的波函数作为 C_6 群的一个六维表示的基函数,用 P_R 作用于每一个基函数上,根据式(2.4-8)

$$P_R\varphi_\alpha(\boldsymbol{r}) = \sum_\beta D(R)_{\beta\alpha}\varphi_\beta(\boldsymbol{r})$$

知:若 $P_R\varphi_\alpha=\varphi_\alpha$,那么,$\varphi_\alpha$ 对可约表示 $\boldsymbol{D}(R)$的特征标的贡献为1;若 $P_R\varphi_\alpha=\varphi_\beta(\beta\neq\alpha)$,那么 φ_α 对特征标的贡献为零;若 $P_R\varphi_\alpha=-\varphi_\alpha$,那么,$\varphi_\alpha$ 对特征标的贡献为 -1.将所有基函数对特征标的贡献加起来,就求出可约表示$\boldsymbol{D}(R)$的特征标.上述过程可由下表示出,并得到 C_6 群的一个六维表示的特征标(已假设碳原子的波

函数具有球对称性).

表 5.1

$P_R\varphi_i$ / φ_i	$E\varphi_i$	$c_6\varphi_i$	$c_3\varphi_i$	$c_2\varphi_i$	$c_3^2\varphi_i$	$c_6^5\varphi_i$
φ_1	φ_1	φ_6	φ_5	φ_4	φ_3	φ_2
φ_2	φ_2	φ_1	φ_6	φ_5	φ_4	φ_3
φ_3	φ_3	φ_2	φ_1	φ_6	φ_5	φ_4
φ_4	φ_4	φ_3	φ_2	φ_1	φ_6	φ_5
φ_5	φ_5	φ_4	φ_3	φ_2	φ_1	φ_6
φ_6	φ_6	φ_5	φ_4	φ_3	φ_2	φ_1
$\chi(R)=$	6	0	0	0	0	0

(3) 利用约化系数的公式(2.6-6),将可约表示约化为不可约表示的直和.这样,我们就可以知道,用已知函数集可以组合成对称性群 G 的哪些不可约表示的几套基函数,为此需要知道群 G 的特征标表.在这里就是 C_6 群的特征标表.

表 5.2 点群 C_6 的特征标表

C_6 群	E	c_6	c_3	c_2	$c_3^2=c_3^{-1}$	$c_6^5=c_6^{-1}$	
A	1	1	1	1	1	1	
B	1	-1	1	-1	1	-1	
E'	$\begin{cases}1\\1\end{cases}$	ω ω^5	ω^2 ω^4	ω^3 ω^3	ω^4 ω^2	ω^5 ω	$\omega=e^{2\pi i/6}$
E''	$\begin{cases}1\\1\end{cases}$	ω^2 ω^4	ω^4 ω^2	1 1	ω^2 ω^4	ω^4 ω^2	

由式(2.6-6)得

$$a_A=1,a_B=1,a_{E'}=1 \qquad 及 \qquad a_{E''}=1$$

即

$$D_G=A\oplus B\oplus E'\oplus E''$$

(4) 利用投影算符作用于 φ_i,从中选出各不可约表示的基函数,这就是对称化波函数(如果各波函数不正交归一,则要作正交归一化处理).

以特征标投影算符 $P_A = \frac{l_A}{g}\sum_R \chi^A(R)^* P_R$ 作用于 φ_1，得到属于不可约表示 A 的基函数为

$$\psi_A = \frac{1}{\sqrt{6}}(\varphi_1 + \varphi_2 + \varphi_3 + \varphi_4 + \varphi_5 + \varphi_6)$$

同理，得

$$\psi_B = \frac{1}{\sqrt{6}}(\varphi_1 - \varphi_2 + \varphi_3 - \varphi_4 + \varphi_5 - \varphi_6)$$

$$\psi_{E_1'} = \frac{1}{\sqrt{6}}(\varphi_1 + \omega\varphi_2 + \omega^2\varphi_3 + \omega^3\varphi_4 + \omega^4\varphi_5 + \omega^5\varphi_6)$$

$$\psi_{E_2'} = \frac{1}{\sqrt{6}}(\varphi_1 + \omega^5\varphi_2 + \omega^4\varphi_3 + \omega^3\varphi_4 + \omega^2\varphi_5 + \omega\varphi_6)$$

$$\psi_{E_1''} = \frac{1}{\sqrt{6}}(\varphi_1 + \omega^2\varphi_2 + \omega^4\varphi_3 + \varphi_4 + \omega^2\varphi_5 + \omega^4\varphi_6)$$

$$\psi_{E_2''} = \frac{1}{\sqrt{6}}(\varphi_1 + \omega^4\varphi_2 + \omega^2\varphi_3 + \varphi_4 + \omega^4\varphi_5 + \omega^2\varphi_6)$$

由于各不可约表示仅出现一次，所以，上述六个对称化波函数是相互正交的，以它们来展开苯分子的波函数 $\psi(\boldsymbol{r})$后，久期行列式就成为对角的了.

§5.3 微扰引起的能级分裂

如果一个体系的哈密顿算符 $\hat{H}$ 可以写成两部分

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V} \tag{5.3-1}$$

其中 $\hat{H}_0$ 是简单的，其本征值相当易于求得；$\hat{V}$ 对 $\hat{H}_0$ 的本征值影响非常小，称之为微扰势. 在这里我们不去求解薛定谔方程，利用群论来讨论不含时的微扰势对能级简并度的影响[3][5].

(1) 若 $\hat{H}_0$ 具有群 G 的对称性，微扰势 $\hat{V}$ 具有群 G' 的对称性，而且，G' 是 G 的子群. 这样，$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V}$ 的对称群就是 G'. $\hat{H}_0$

属于同一能级的本征函数$\{\psi^j_\alpha(\boldsymbol{r})\}(\alpha=1,2,\cdots,l_j)$是群 G 的第 j 个不可约表示的基函数. 能级的简并度就是 l_j. 群 G 的第 j 个不可约表示也是群 G' 的一个表示. 一般说来,这是群 G' 的可约表示,可以约化为群 G' 的若干个不可约表示的直和. 即

$$D^j_G = \sum_i \oplus a_i D^i_{G'} \tag{5.3-2}$$

其中 D^j_G 是 l_j 维,$D^i_{G'}$ 是 l_i 维,且

$$l_j = \sum_i a_i l_i \tag{5.3-3}$$

$D^i_{G'}$ 的基函数由 $\hat{H}$ 的相应于同一能量本征值的本征函数构成,所以,能量本征值是 l_i 重简并的. 这表明,没有微扰时的 l_j 重简并的能级,在引入微扰 $\hat{V}$ 后,简并度可能下降,即能级可能分裂.

(2) 若微扰势 $\hat{V}$ 亦具有群 G 的对称性,则 $\hat{H}=\hat{H}_0+\hat{V}$ 亦具有群 G 的对称性. $\hat{H}_0$ 的本征函数构成群 G 的不可约表示的基函数. 所以,微扰的引入并不引起能级分裂.

例 1 讨论一个原子处于简单立方体的**晶场**中能级分裂的情况.

解: 设晶场的强度大于原子的**自旋轨道耦合**,因而可将后者的影响略去.

原子在自由空间中的哈密顿 $\hat{H}_0$ 具有全部转动的对称性,即 $\hat{H}_0$ 属于 $SO(3)$群. 现在将原子放到简单立方的晶场中,电子就受到晶体势场 V 的作用,这就是微扰势. V 具有 O 群的对称性. 因此,$\hat{H}=\hat{H}_0+\hat{V}$ 亦具有 O 群的对称性.

当电子处在自由原子中的 l 态,则相应于同一能级的 $2l+1$ 个波函数,构成 $SO(3)$群的第 l 个不可约表示 $\boldsymbol{D}^l(\boldsymbol{\omega},\theta)$,当原子处于简单立方晶场中时,体系的对称性下降了,那么,原来属于同一能级的 $2l+1$ 个基函数,现在是否仍属同一能级呢? 问题可归结为:对于 l 态的电子来说,把 $SO(3)$群的第 l 个不可约表示 D^l_G 中与 O 群 24 个元相应的矩阵作为 O 群的表示. 这个表示可以约化为 O 群的

哪些不可约表示？为此，只要知道相应的特征标就可以了.

根据 $SO(3)$群不可约表示 $\boldsymbol{D}^l(\boldsymbol{\omega},\theta)$的特征标公式(3.2-30)

$$\chi^l(\theta)=\frac{\sin(l+\frac{1}{2})\theta}{\sin\frac{\theta}{2}}$$

就可以求出 O 群各元在表示 D_G^l 中的特征标.

$$\chi^l(E)=2l+1$$

$$\chi^l(c_2)=\chi^l(\pi)=(-1)^l$$

$$\chi^l(c_3)=\chi^l\left(\frac{2\pi}{3}\right)=\begin{cases}1 & l=0,3,\cdots\\ 0 & l=1,4,\cdots\\ -1 & l=2,5,\cdots\end{cases}$$

$$\chi^l(c_4)=\chi^l\left(\frac{\pi}{2}\right)=\begin{cases}1 & l=0,1,4,5,\cdots\\ -1 & l=2,3,6,7,\cdots\end{cases}$$

将这些结果列成表，就得到了以 $SO(3)$群的不可约表示作为 O 群的表示时的特征标表.

表 5.3　O 群的表示 D^l 的特征标表

		E	$8c_3$	$3c_2$	$6c_2'$	$6c_4$
$l=0$	s态 D^0	1	1	1	1	1
$l=1$	p态 D^1	3	0	−1	−1	1
$l=2$	d态 D^2	5	−1	1	1	−1
$l=3$	f态 D^3	7	1	−1	−1	−1
$l=4$	g态 D^4	9	0	1	1	1

表 5.4　O 群的不可约表示的特征标表

	E	$8c_3$	$3c_2$	$6c_2'$	$6c_4$
D_1	1	1	1	1	1
D_2	1	1	1	−1	−1
D_3	2	−1	2	0	0
D_4	3	0	−1	−1	1
D_5	3	0	−1	1	−1

利用求约化系数的公式(2.6－6)或将表5.3与表5.4作比较，即可知表示 D^l 可约化为哪些不可约表示的直和.具体结果如下：

$l=0$	$D^0=D_1$	D^0 也是 O 群的不可约表示
$l=1$	$D^1=D_4$	三重简并的p态能级，加入微扰后不分裂
$l=2$	$D^2=D_3\oplus D_5$	五重简并的d态能级分裂成为两个能级：一个是二重简并(D_3)，另一个是三重简并(D_5).
$l=3$	$D^3=D_2\oplus D_4\oplus D_5$	七重简并的f态能级分裂为三个能级：一个单态(D_2)，两个三重简并(D_4 及 D_5).
$l=4$	$D^4=D_1\oplus D_3\oplus D_4\oplus D_5$	九重简并的g态能级分裂为四个能级：一个单态(D_1)，一个二重态(D_3)和两个三重态(D_4 及 D_5).

例2 在上例中假设对称性进一步减小，例如把晶体沿一个三度轴方向作一拉伸，这时微扰 $\hat{V}$ 具有 D_3 群的对称性，$\hat{H}=\hat{H}_0+V$的对称性群也是D_3群.D_3群是 O 群的子群.上例中得到的 O 群的不可约表示，现在对 D_3 群来说又可能成为可约的了.

解： 把 O 群中与 D_3 群的群元相应的那六个元的表示矩阵抽出来，组成 D_3 群的表示，这种表示的特征标表列于表5.5.

表5.5 以 O 群的不可约表示作为 D_3 群的表示时的特征标表

	E	$2c_3$	$3c_2$
D_1	1	1	1
D_2	1	1	−1
D_3	2	−1	0
D_4	3	0	−1
D_5	3	0	1

表 5.6 D_3 群的不可约表示的特征标表

	E	$2c_3$	$3c_2$
A_1	1	1	1
A_2	1	1	−1
E	2	−1	0

将两特征标表相比后可知，$D_1 = A_1$，$D_2 = A_2$，$D_3 = E$，所以，D_1、D_2 及 D_3 三个表示对于 D_3 群来说是不可约表示，相应的能级不再进一步分裂. $D_4 = E \oplus A_2$，$D_5 = E \oplus A_1$，表明当简单立方晶体受拉伸时，三重简并的属 D_4 及 D_5 的能级要进一步分裂，都分成一个单重的及一个二重简并的能级.

上面两例的结果可以用图来表示，由于群论只能判断能级是否分裂，而分裂后的能级在什么位置，哪个能量高，哪个能量低，则完全不能判断，所以只能画出关于能级分裂情况的示意图.

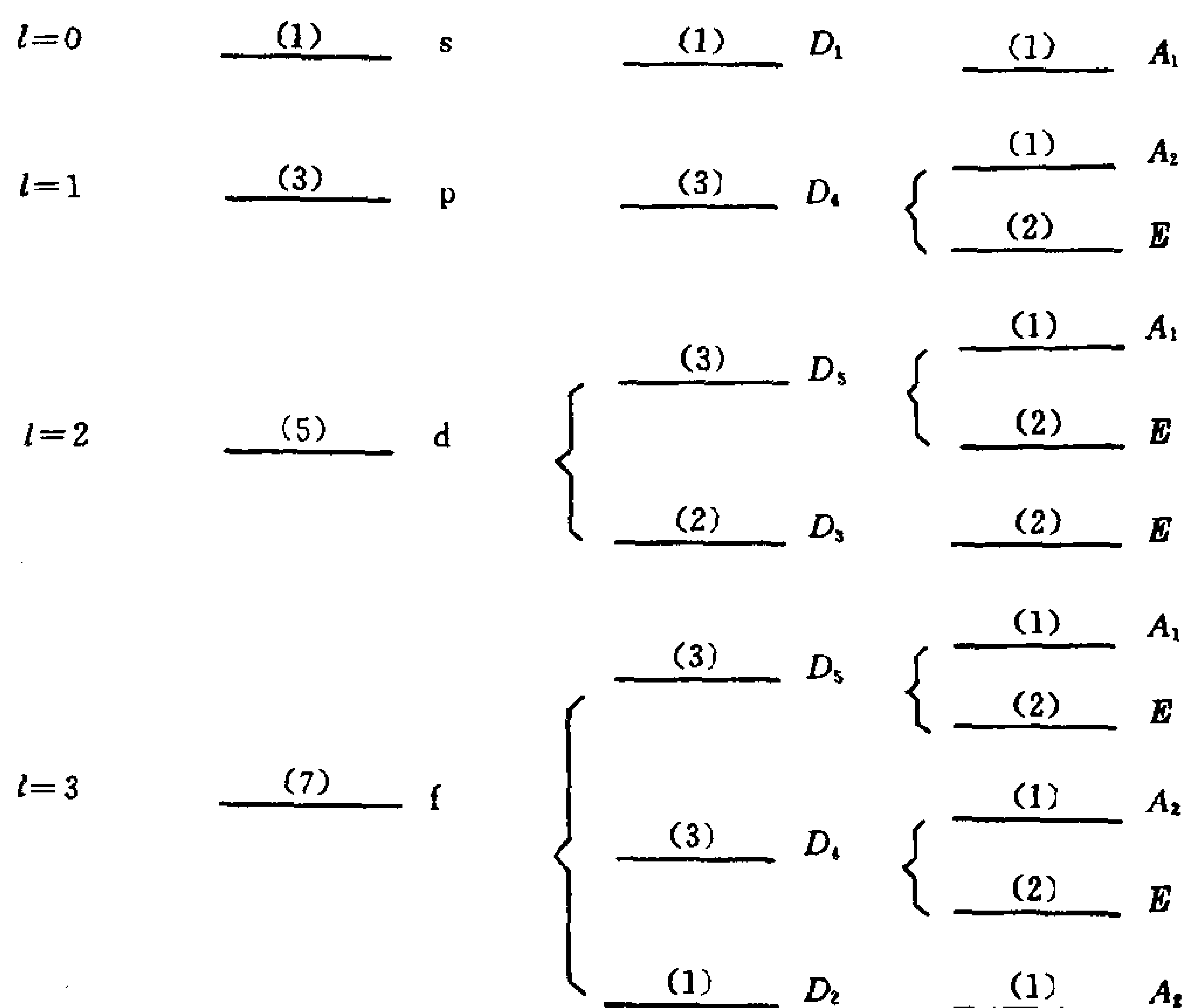


图 5.3 微扰引起能级分裂的示意图

§5.4 矩阵元定理与选择定则

量子力学的微扰理论指出，当体系受到含时微扰的作用时，体系将从一个量子态跃迁到另一个量子态，跃迁概率可表为

$$W_{mk}=\frac{2\pi}{\hbar}|V_{mk}|^2\rho_m \tag{5.4-1}$$

其中

$$V_{mk}=\langle\psi_m|V(t)|\psi_k\rangle \tag{5.4-2}$$

是微扰势在**末态** ψ_m 与**初态** ψ_k 之间的矩阵元，ρ_m 是末态的**态密度**．如果矩阵元 $V_{mk}=0$，从初态 ψ_k 到末态 ψ_m 的跃迁就是**禁戒**的．仅当 $V_{mk}\neq0$ 时，跃迁才是允许的．在这一节，我们将利用对称性的理论来预言什么样的跃迁是禁戒的，什么样的跃迁是允许的．

矩阵元定理[5] 设未被微扰体系的哈密顿算符 $\hat{H}_0$ 属对称群 G，则 $\hat{H}_0$ 的本征态是按群 G 的不可约表示分类的，因此，可将它们写成 ψ^{α}_{pm} 这种形式，式(5.4－2)可改写为

$$V_{mk}=(\psi^{\beta}_{qn},V\psi^{\alpha}_{pm}) \tag{5.4-3}$$

即末态具有群 G 的第 β 个不可约表示第 n 列基的变换性质，初态具有群 G 的第 α 个不可约表示第 m 列基的变换性质．若含时微扰势 V 是坐标函数，则函数 $V\psi^{\alpha}_{pm}$ 可用 $\hat{H}_0$ 的本征函数集展开

$$V\psi^{\alpha}_{pm}=\sum_{\beta,q,n}\psi^{\beta}_{qn}c(\alpha,p,m;\beta,q,n) \tag{5.4-4}$$

可见，函数 $V\psi^{\alpha}_{pm}$ 是由群 G 的若干个不可约表示的基函数线性组合而成的．如果它不含群 G 的第 β 个不可约表示的第 n 列基函数 ψ^{β}_{qn}，则展开系数 $c(\alpha,p,m;\beta,q,n)=0$．根据本征函数的正交性，从式(5.4－4)可求得

$$c(\alpha, p, m; \beta, q, n) = (\psi_{qn}^{\beta}, V\psi_{pm}^{\alpha}) \qquad (5.4-5)$$

因此,展开系数为零就意味着从 ψ_{pm}^{α} 到 ψ_{qn}^{β} 的跃迁是禁戒的.

概括上述内容就得到**矩阵元定理**:如果函数 $V\psi_{pm}^{\alpha}$ 并不包含依群 G 的第 β 个不可约表示第 n 列基函数变换的部分,那么,矩阵元 $(\psi_{qn}^{\beta}, V\psi_{pm}^{\alpha}) = 0$.

应用直积表示的理论可以方便地确定 $V\psi_{pm}^{\alpha}$ 是否包含 ψ_{qn}^{β} 的成份. 函数 $V\psi_{pm}^{\alpha}$ 可用来荷载群 G 的一个表示,由于 $V\psi_{pm}^{\alpha}$ 不是 $\hat{H}_0$ 的本征函数,这个表示(记作 D)是个可约表示,而且是由函数 V 及 ψ_{pm}^{α} 荷载的表示 D_v 及 D^{α} 直积而成的,即

$$D = D_v \otimes D^{\alpha} \qquad (5.4-6)$$

直积表示 D 可约化为群 G 的不可约表示的直和,即

$$D_v \otimes D^{\alpha} = \sum_{\nu} \oplus a_{\nu} D^{\nu} \qquad (5.4-7)$$

如果 $a_{\beta} = 0$,表明直积表示 D 不包含不可约表示 D^{β},因此,矩阵元 $(\psi_{qn}^{\beta}, V\psi_{pm}^{\alpha}) = 0$. 在微扰势 V 的作用下,从 ψ_{pm}^{α} 到 ψ_{qn}^{β} 的跃迁是禁戒的. 如果 $a_{\beta} \neq 0$,直积表示 D 含有不可约表示 D^{β}. 这时还需进一步确定 $V\psi_{pm}^{\alpha}$ 是否包含了 D^{β} 的第 n 列基函数. 如果不包含这列基函数,则矩阵元 $(\psi_{qn}^{\beta}, V\psi_{pm}^{\alpha}) = 0$,跃迁是禁戒的;如果包含了基函数 ψ_{qn}^{β},则矩阵元 $(\psi_{qn}^{\beta}, V\psi_{pm}^{\alpha}) \neq 0$,跃迁是允许的.

约化系数 a_{β} 可以由公式(2.6-6)求得,由于直积表示 $D = D_v \otimes D^{\alpha}$,所以,我们将 a_{β} 改写成 $n_{\alpha,v}^{\beta}$,而且当

$$\left.\begin{array}{l} n_{\alpha,v}^{\beta} = \dfrac{1}{g} \sum\limits_{R} \chi_v(R)\, \chi^{\alpha}(R)\, \chi^{\beta}(R)^* = 0 \text{ 时} \\ (\psi_{qn}^{\beta}, V\psi_{pm}^{\alpha}) = 0 \end{array}\right\} \qquad (5.4-8)$$

这就是矩阵元定理的数学表达式. 但要注意的是,当 $n_{\alpha,v}^{\beta} \neq 0$ 时,跃迁是否允许,还需作进一步分析.

电偶极跃迁的选择定则[4][5]　当微扰势为电偶极矩时所引起的跃迁,就称为**电偶极跃迁**.电偶极矩算符 $\boldsymbol{\mu}=e\boldsymbol{r}$ 是一个**矢量算符**,其分量为 ex,ey 及 ez.为了讨论体系各量子态之间跃迁的选择定则,需要了解体系所属的对称群 G.在这里,我们假设群 G 就是 C_{4v}群.

从 C_{4v}群的特征标表看到,一维不可约表示 D^1 的基为 z,二维不可约表示 D^5 的基是 x 及 y.因此,电偶极矩的三个分量可以成为 D^1 及 D^5 的基,即

$$D_v=D^1\oplus D^5 \tag{5.4-9}$$

现在我们讨论分属于 D^1 及 D^2 的两个态之间的跃迁是否禁戒的.若初态属 D^2,则作出直积

$$D_v\otimes D^2=(D^1\oplus D^5)\otimes D^2=D^2\oplus D^5$$

并不包含 D^1,因此,$D^2\rightarrow D^1$ 的跃迁是禁戒的.若初态属 D^1,$D_v\otimes D^1=D^1\oplus D^5$,亦不包含 D^2,所以,$D^1\rightarrow D^2$ 的跃迁也是禁戒的.

为了作出所有态之间跃迁的选择定则,首先作出 C_{4v}群各不可约表示的直积如下(D^1、D^2、D^3、D^4 及 D^5 分别对应于 A_1、B_2、B_1、A_2 及 E):

$D^1\otimes D^i=D^i$;　$i=1,2,3,4,5$;

$D^2\otimes D^2=D^1$;

$D^2\otimes D^3=D^4$,　$D^3\otimes D^3=D^1$;

$D^2\otimes D^4=D^3$,　$D^3\otimes D^4=D^2$,　$D^4\otimes D^4=D^1$;

$D^2\otimes D^5=D^5$,　$D^3\otimes D^5=D^5$,　$D^4\otimes D^5=D^5$,

$D^5\otimes D^5=D^1\oplus D^2\oplus D^3\oplus D^4$.

然后,作出 $D_v\otimes D^i(i=1,2,3,4,5)$,就可得到 D^i 态跃迁到什么态是禁戒的.结果如下:

(1) 在电偶极矩 z 分量的作用下,$D^i\leftrightarrow D^i(1\leqslant i\leqslant 5)$的跃迁可能是允许的,其它跃迁则是禁戒的;

(2) 在电偶极矩的 x 及 y 分量的作用下，$D^i \leftrightarrow D^5(1 \leqslant i \leqslant 4)$ 的跃迁可能是允许的，其余的跃迁则是禁戒的.

$n^{\beta}_{\alpha,v} \neq 0$ 就是可能允许的跃迁，这时，需作进一步分析才能得出肯定的、正确的结论. 例如，$D^4 \leftrightarrow D^5$ 及 $D^5 \leftrightarrow D^5$ 之间的跃迁可能是允许的，但 $\psi^5_{p1} \to \psi^5_{q2}$ 以及 $\psi^5_{p1} \to \psi^4_{n1}$ 的跃迁是否允许的呢？从 C_{4v} 群的特征标表知，D^5 的第一列基函数 ψ^5_{p1} 与 x 的变换性质相同，所以，$\boldsymbol{\mu}\psi^5_{p1} = (ex\psi^5_{p1}, ey\psi^5_{p1}, ez\psi^5_{p1})$ 的变换性质均与 ψ^5_{q2}（与 y 同）及 ψ^4_{n1}（与 $xy(x^2-y^2)$ 同）不同，所以，矩阵元 $(\psi^5_{q2}, \boldsymbol{\mu}\psi^5_{p1}) = 0$，$(\psi^4_{n1}, \boldsymbol{\mu}\psi^5_{p1}) = 0$. 这样，相应的跃迁是禁戒的. 但 $(\psi^5_{q1}, \boldsymbol{\mu}\psi^5_{p1}) \neq 0$，所以，$\psi^5_{p1} \to \psi^5_{q1}$ 的跃迁是允许的.

磁偶极跃迁的选择定则[4] 磁偶极矩算符是一个**轴矢量**（或称赝矢量）算符，以 $\boldsymbol{R} = (R_x, R_y, R_z)$ 标记. 其变换性质如同两个矢量 $\boldsymbol{A}$ 与 $\boldsymbol{B}$ 的叉乘积一样，即.

$$\left.\begin{aligned} R_x &= (A_yB_z - A_zB_y), \\ R_y &= (A_zB_x - A_xB_z), \\ R_z &= (A_xB_y - A_yB_x). \end{aligned}\right\} \tag{5.4-10}$$

轴矢量在转动操作作用下而变化，如

$$\begin{aligned} &c_{nz}R_z = R_z, \qquad \sigma_{\mathrm{h}}R_z = R_z, \quad IR_z = R_z, \\ &\sigma_{\mathrm{v}}R_z = -R_z, \qquad c_{2x}R_z = -R_z, \cdots. \end{aligned}$$

这种变化有如绕 z 轴按右手螺旋方向流动的电流环，所以，也可形象地将轴矢量比作电流环. 轴矢量亦可成为群 G 的不可约表示的基函数.

为了确定在磁偶极矩 $\boldsymbol{R}$ 作用下的选择定则，首先要找出以 $\boldsymbol{R}$ 为基的表示 D_v，其他的讨论均与电偶极跃迁相同. 我们仍假定所研究的体系具有点群 C_{4v} 的对称性. 由 C_{4v} 群的特征标表知 $D_v = D^4 \oplus D^5$. 表 5.7 列出了电偶极矩及磁偶极矩的可能允许的跃迁，

其中 $\mu_{/\!/}$及 $R_{/\!/}$表示偶极矩的极化方向沿 z 轴方向,$\mu_{\perp}$及 $R_{\perp}$表示与 z 轴垂直的极化.

表 5.7 可能允许的电偶极矩(μ)及磁偶极矩(R)的跃迁

	D^1	D^2	D^3	D^4	D^5
D^1	$\mu_{/\!/}$	—	—	$R_{/\!/}$	$\mu_{\perp}R_{\perp}$
D^2		$\mu_{/\!/}$	$R_{/\!/}$	—	$\mu_{\perp}R_{\perp}$
D_3			$\mu_{/\!/}$	—	$\mu_{\perp}R_{\perp}$
D_4				$\mu_{/\!/}$	$\mu_{\perp}R_{\perp}$
D_5					$\mu_{/\!/}R_{/\!/}$

具有反演中心的体系的跃迁选择定则 体系具有反演中心,其对称群 G 就是正当转动群 G_R 与反演群 C_i 的直积群,其不可约表示的特征标表可由 G_R 及 C_i的特征标直积而成.如果正当转动群 G_R 及 C_i群的特征标表为

G_R	c_1	c_2	$\cdots$	c_γ
D^1				
$\vdots$		χ		
D^γ				

C_i	E	I
g	1	1
u	1	-1

那么,直积群 $G=G_R\otimes C_i$的特征标表就是

$G_R\otimes C_i$	$c_1\quad c_2\cdots\ c_\gamma$	$Ic_1\quad Ic_2\cdots\ Ic_\gamma$
D_1g		
$\vdots$	χ	χ
$D_\gamma g$		
D_{1u}		
$\vdots$	χ	$-\chi$
$D_{\gamma u}$		

其中 $D_{\alpha g}$是具有**偶宇称**的不可约表示,它们在反演 I 的作用下不变号;$D_{\alpha u}$是具有**奇宇称**的不可约表示,在反演 I 的作用下反号.

电偶极矩 $\boldsymbol{\mu}$ 在反演作用下反号，与具有奇宇称的不可约表示的基函数有相同的变换性质，所以，具有偶宇称的态之间的跃迁是禁戒的．因为 D_v 具有奇宇称，所以，$D_v \otimes D_g$必是具有奇宇称的表示，不可能包含有偶宇称的不可约表示，即 $n^{\beta}_{\alpha,v}=0$，所以跃迁是禁戒的．同理，具有奇宇称的态之间的跃迁也是禁戒的．

磁偶极矩 $\boldsymbol{R}$ 在反演 I 的作用下不变，所以具有偶宇称．$D_{vg} \otimes D_g = D'_g$，不包含奇宇称的态，$D_{vg} \otimes D_u = D'_u$，不包含偶宇称的态．所以，不同宇称的态之间的跃迁是禁戒的．

与振动耦合的跃迁的选择定则[4]　在一些具有反演中心的分子或晶体中，常常观察到似乎是不可能存在的弱的电偶极矩的跃迁．例如，过渡族金属离子(Ti，V，Cr，…，Cu 等)的 d 态之间的跃迁．d 态波函数的变换性质如同偶宇称的不可约表示的基函数一样，而电偶极矩则具有奇宇称不可约表示的变换性质，所以，d—d 态之间的跃迁是禁戒的．而实际上却存在这种跃迁．原因就在于热振动的参与．

当 $T \neq 0$ 时，分子或晶体总存在原子的热振动，所以，体系的波函数应该是电子的波函数 ψ_e与振动波函数 ψ_v的乘积．若以$\psi_v\psi_e$表示体系的基态波函数，以$\psi'_v\ \psi'_e$表示激发态，那么，电偶极跃迁的矩阵元就可表为

$$V_{mk} = \langle \psi'_v \psi'_e | \mu_i | \psi_v \psi_e \rangle \qquad (5.4-11)$$

其中，振动的基态波函数 ψ_v具有恒等表示 D^1 的变换性质．如果函数 $\mu_i \psi_v\ \psi_e$包含有 $\psi'_v \psi'_e$，那么，跃迁就是允许的了．我们以具有 C_{2h}对称性的系统为例，找出与振动耦合的跃迁的选择定则．

表 5.8　C_{2h}群的特征标表

C_{2h}		E	c_2	σ_h	I
R_z	A_g	1	1	1	1
z	A_u	1	1	-1	-1
R_x, R_y	B_g	1	-1	-1	1
x, y	B_u	1	-1	1	-1

现在考虑 A_g—A_g电子态之间的跃迁.如果振动的激发态 ψ'_v 具有 A_u表示的对称性,那么,函数 $\psi'_v\psi'_e$是表示 $A_u \otimes A_g = A_u$的基函数.在电偶极矩 z 分量的作用下,函数 $\mu_z\psi_k = ez\psi_v\psi_e$是直积表示 $A_u \otimes A_g \otimes A_g = A_u$的基函数.因此,矩阵元$(\psi'_v\psi'_e, ez\psi_v\psi_e) \neq 0$,d—d 的跃迁就是允许的了.同样,若 ψ'_v 属不可约表示 B_u,在极化方向在 xy 面上的电偶极矩作用下,也可实现 d—d 跃迁.

表 5.9 列出了在热振动参与下,具有 C_{2h}群对称性的体系的各种可允许电偶极跃迁.表中 A_{u-z}表示 ψ'_v属 A_u不可约表示,电偶极矩的极化方向沿 z 轴方向.其它类推.

表 5.9

	A_g	B_g	A_u	B_u
A_g	$\begin{pmatrix} A_u - z \\ B_u - x,y \end{pmatrix}$	$A_u - x,y$ $B_u - z$	允许跃迁	
B_g		$\begin{pmatrix} A_u - z \\ B_u - x,y \end{pmatrix}$		
A_u			$\begin{pmatrix} A_u - z \\ B_u - x,y \end{pmatrix}$	$A_u - x,y$ $B_u - z$
B_u				$\begin{pmatrix} A_u - z \\ B_u - x,y \end{pmatrix}$

不存在反演中心的体系,由于热振动的参与,也可使原来禁戒的电偶极跃迁成为可能.例如,具有 C_{4v}群对称性的体系,$D^1 \to D^3$的电偶极跃迁是禁戒的.但若存在具有 D^3 对称性的简正模,就可以观察到沿 z 轴方向极化的 $D^1 \to D^3$ 电偶极跃迁.如果简正模是 D^5 对称性的,就可以观察到极化方向沿 x 轴及 y 轴的 $D^1 \to D^3$ 电偶极跃迁.

红外吸收及拉曼跃迁的选择定则[4] 当电磁辐射与物质(分子或晶体)相互作用时,物质会吸收或发射电磁波,而自身则从一

个态跃迁到另一个态.在电磁辐射不太强时,它对物质系统的作用可看作是微扰,而且可近似地看作是电偶极矩微扰势.

如果体系存在原子热振动,其简正模的频率恰在红外波段,于是,红外光波的微扰作用就使体系由一个振动态跃迁到另一个振动态.这就是**红外吸收**.在实际工作中人们往往仅对从基态跃迁到第一激发态的“**基本吸收**”感兴趣.下面,我们以分子为例找出基本吸收的选择定则.对于晶体亦有类似的结果.

§4.7给出了分子振动的波函数,并讨论了各振动波函数的对称性.基本吸收的跃迁概率仍由式(5.4-1)给出,这时的初态 ψ_k 应为分子振动的基态(这个态的波函数依对称群的恒等表示变换),末态 ψ_m 应为振动的第一激发态(其波函数的变换性质与简正模同).如果简正模依不可约表示 D^{β} 变换,而以 x、y、z 为基的表示 D_v 包含了这个不可约表示时,由基态到第一激发态的跃迁是允许的,否则就是禁戒的.例如水分子,具有 C_{2v}群的对称性,三个振动正则模分别依 A_1 和 B_1 变换($2A_1+B_1$).电偶极矩的三个分量 μ_x、μ_y 及 μ_z 分别依不可约表示 B_1、B_2 及 A_1 变换.ψ_G表示基态,ψ_E表示激发态,根据式(5.4-8)就可以得到水分子基本吸收的选择定则:当 ψ_E属 A_1 时,在 μ_x 及 μ_y 的作用下,跃迁是禁戒的,在 μ_z 作用下,跃迁是允许的;当 ψ_E属 B_1 时,在 μ_x 的作用下,跃迁是允许的,在 μ_y 及 μ_z 的作用下,跃迁是禁戒的.

如同在讨论电偶极跃迁的选择定则时那样,只给出体系所属的对称群 G,可以不详细研究振动模,就能给出具有这种对称性的分子红外吸收的一般选择定则.

当有一束很强的频率特别窄的光(如激光)入射样品,人们观察到从样品中散射出来的光的频率 ω_{sc}与入射光的频率 ω_{in}不同,这种现象称为**拉曼效应**.这两个频率之间的关系是

$$\omega_{sc}=\omega_{in}\pm\omega_{ab} \tag{5.4-12}$$

其中

$$\omega_{ab} = (E_{n+1} - E_n)/\hbar \qquad (5.4-13)$$

散射频率比入射频率高还是低，取决于分子是从低能态到高能态还是从高能态跃迁到低能态．由于历史上的原因，这两种跃迁分别称为斯托克斯跃迁及反斯托克斯跃迁．详细的研究证明，仅当在末态$|a\rangle$，初态$|b\rangle$及某些中间态$|i\rangle$之间存在偶极矩阵元时，拉曼跃迁才可以发生，即当

$$\langle a|\boldsymbol{r}|i\rangle\langle i|\boldsymbol{r}|b\rangle = \langle a|\boldsymbol{rr}|b\rangle \neq 0 \quad (5.4-14)$$

时，拉曼跃迁才可发生．引起拉曼跃迁的算符 $\boldsymbol{rr}$ 包括了坐标的所有双线性项：x^2、y^2、z^2、xy、xz 及 yz．当简正模所属的不可约表示 D^β 包含在以这些双线性项为基的表示中时，由斯托克斯跃迁引起的拉曼激发才是可能的．例如具有点群 C_{2v}对称性的分子（或晶体）双线性项 x^2、y^2、z^2 依 A_1 变换，xy、xz 及 yz 分别依A_2、B_1 及 B_2 变换，因此，所有的简正模都可以在拉曼谱中观察到．具有点群 C_{4v}对称性的分子，当简正模依 A_2 变换时，不能在拉曼实验中观察到．对 AB_4 分子，其简正模有 $2A_1 + 2B_1 + B_2 + 2E$，所以全都可在拉曼实验中观察到．

能在红外吸收及拉曼激发中被观察到的简正模，分别称为是**红外激活**及**拉曼激活**的．由于拉曼跃迁算符具有偶宇称，因此，对于具有反演对称性的分子及晶体，相同的振动频率不可能同时是红外激活和拉曼激活的，如果一个简正模是红外激活的，那它就不是拉曼激活的，反之亦然．这就是**排斥原理**．对于不具有反演对称性的分子或晶体，可以存在能同时为红外激活及拉曼激活的简正模，如压电晶体就至少存在一个可同时被红外及拉曼激活的简正模．又如水分子的所有简正模都既是红外激活同时又是拉曼激活的．

§ 5.5　计入自旋$\frac{1}{2}$的理论[11][12][13]

到目前为止，本章所介绍的理论都是针对粒子自旋为零，或是

体系的哈密顿算符不显含自旋的情况.现在,我们要将理论推广到自旋$\frac{1}{2}$的情况.

旋量波函数的变换 在计入自旋但不考虑自旋轨道耦合的情况下,电子的波函数可表为

$$\psi_{\alpha s}(\boldsymbol{r},\hat{\boldsymbol{\sigma}})=\psi_{\alpha}(\boldsymbol{r})\varphi_{s}(\hat{\boldsymbol{\sigma}}) \tag{5.5-1}$$

其中,$\psi_{\alpha}(\boldsymbol{r})$是§5.1的不含自旋的$\hat{H}$的本征函数,按$\hat{H}$所属的群$G$的不可约表示分类,故可表示为$\psi_{\alpha}^{i}(\boldsymbol{r})$. $\varphi_{s}(\hat{\boldsymbol{\sigma}})$是自旋函数($s=1,2$),是个旋量,$s=1$, $\varphi_{s}(\hat{\boldsymbol{\sigma}})=\begin{bmatrix}1\\0\end{bmatrix}$对应于自旋为$+\frac{1}{2}$的情况;$s=2$, $\varphi_{s}(\hat{\boldsymbol{\sigma}})=\begin{bmatrix}0\\1\end{bmatrix}$,对应于自旋为$-\frac{1}{2}$的情况,作用于波函数$\psi_{\alpha s}(\boldsymbol{r},\hat{\boldsymbol{\sigma}})$上的函数变换算符$Q_R$亦可写成两部分:

$$Q_R=P_RP_s \tag{5.5-2}$$

其中算符P_R仅作用于位置的函数$\psi_{\alpha}^{i}(\boldsymbol{r})$上,算符$P_s$仅作用于自旋函数$\varphi_{s}(\hat{\boldsymbol{\sigma}})$上.于是

$$Q_R\psi_{\alpha s}(\boldsymbol{r},\hat{\boldsymbol{\sigma}})=P_R\psi_{\alpha}^{i}(\boldsymbol{r})P_s\varphi_{s}(\hat{\boldsymbol{\sigma}}) \tag{5.5-3}$$

由式(2.4-8)及式(2.4-6)知

$$P_R\psi_{\alpha}^{i}(\boldsymbol{r})=\sum_{\beta}D^{i}(R)_{\beta\alpha}\psi_{\beta}^{i}(\boldsymbol{r})$$

及

$$P_R\psi_{\alpha}^{i}(\boldsymbol{r})=\psi_{\alpha}^{i}(R^{-1}\boldsymbol{r})$$

现在的任务是要确定自旋函数的变换算符P_s.在§3.3我们用二维幺模幺正群中的一个元$\boldsymbol{u}$对矩阵$\boldsymbol{h}$作幺正变换,得$\boldsymbol{uhu}^{-1}=\boldsymbol{h}'=\boldsymbol{r}'\cdot\hat{\boldsymbol{\sigma}}$.这个等式的左边应为

$$\boldsymbol{uhu}^{-1}=x\boldsymbol{u}\hat{\boldsymbol{\sigma}}_x\boldsymbol{u}^{-1}+y\boldsymbol{u}\hat{\boldsymbol{\sigma}}_y\boldsymbol{u}^{-1}+z\boldsymbol{u}\hat{\boldsymbol{\sigma}}_z\boldsymbol{u}^{-1}=\boldsymbol{r}\cdot\hat{\boldsymbol{\sigma}}' \tag{5.5-4}$$

可见

$$\boldsymbol{r}'\cdot\hat{\boldsymbol{\sigma}}=\boldsymbol{r}\cdot\hat{\boldsymbol{\sigma}}' \tag{5.5-5}$$

再利用关系式 $\mathrm{tr}(\sigma_i\sigma_j)=2\delta_{ij}$,可将矩阵 $\boldsymbol{R}(\boldsymbol{u})$的矩阵元表为

$$R(\boldsymbol{u})_{ij}=\frac{1}{2}\mathrm{tr}(\hat{\boldsymbol{\sigma}}_i\boldsymbol{u}\hat{\boldsymbol{\sigma}}_j\boldsymbol{u}^{-1}) \tag{5.5-6}$$

可见,每一个使矩阵 $\boldsymbol{h}$ 变为$\boldsymbol{h}'$的幺模幺正矩阵$\boldsymbol{u}$ 就是与R 相应的自旋算符的变换矩阵,与 $\boldsymbol{u}$ 相应的函数变换算符$P_{\boldsymbol{u}}$就是当二维空间作R 转动时作用于自旋函数上的变换算符 P_s. 由于自旋函数 $\varphi_s(\hat{\boldsymbol{\sigma}})$是旋量,所以,$P_s$ 应是二维矩阵,即

$$\left.\begin{aligned}\boldsymbol{P}_s\varphi_1(\hat{\boldsymbol{\sigma}})&=\begin{bmatrix}a & b\\ -b^* & a^*\end{bmatrix}\begin{bmatrix}1\\0\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}a\\ -b^*\end{bmatrix}=a\varphi_1(\hat{\boldsymbol{\sigma}})-b^*\varphi_2(\hat{\boldsymbol{\sigma}})\\ \boldsymbol{P}_s\varphi_2(\hat{\boldsymbol{\sigma}})&=\begin{bmatrix}a & b\\ -b^* & a^*\end{bmatrix}\begin{bmatrix}0\\1\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}b\\ a^*\end{bmatrix}=b\varphi_1(\hat{\boldsymbol{\sigma}})+a^*\varphi_2(\hat{\boldsymbol{\sigma}})\end{aligned}\right\} \tag{5.5-7}$$

由此得到

$$\begin{aligned}\boldsymbol{P}_s\varphi_s(\hat{\boldsymbol{\sigma}})&=\sum_{s'=1}^{2}u(R)_{ss'}\varphi_{s'}(\hat{\boldsymbol{\sigma}})\\&=\sum_{s'=1}^{2}D^{\frac{1}{2}}(R)_{ss'}\varphi_{s'}(\hat{\boldsymbol{\sigma}})\end{aligned} \tag{5.5-8}$$

于是,式(5.5-3)就可表为

$$\begin{aligned}Q_R\psi_{\alpha s}(\boldsymbol{r},\hat{\boldsymbol{\sigma}})&=\sum_{\beta}D^i(R)_{\beta\alpha}\sum_{s'=1}^{2}D^{\frac{1}{2}}(R)_{ss'}\psi^i_\beta(\boldsymbol{r})\varphi_{s'}(\hat{\boldsymbol{\sigma}})\\&=\sum_{\beta,s'}D(R)^{i\otimes\frac{1}{2}}_{\beta s',\alpha s}\psi_{\beta s'}(\boldsymbol{r},\hat{\boldsymbol{\sigma}})\end{aligned} \tag{5.5-9}$$

对于 $Q_{\bar{R}}$,由于与 $\bar{R}$ 相对应的二维幺模幺正矩阵为 $-\boldsymbol{u}(R)$,故

$$Q_{\bar{R}}\psi_{\alpha s}(\boldsymbol{r},\hat{\sigma})=-\sum_{\beta,s'}D(R)^{i\otimes\frac{1}{2}}_{\beta s,\alpha s'}\psi_{\beta s'}(\boldsymbol{r},\hat{\boldsymbol{\sigma}}) \tag{5.5-10}$$

通常都将两分量旋量函数写作 2×1 的列矩阵，以区别于标量函数，即

$$\psi_\alpha(\boldsymbol{r},\hat{\boldsymbol{\sigma}})=\begin{bmatrix}\psi_{\alpha1}(\boldsymbol{r},\hat{\boldsymbol{\sigma}})\\ \psi_{\alpha2}(\boldsymbol{r},\hat{\boldsymbol{\sigma}})\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}\psi_\alpha(\boldsymbol{r})\varphi_1(\hat{\boldsymbol{\sigma}})\\ \psi_\alpha(\boldsymbol{r})\varphi_2(\hat{\boldsymbol{\sigma}})\end{bmatrix}$$

以 Q_R 及 $Q_{\overline{R}}$作用于其上，得

$$\left.\begin{aligned}Q_R\psi_\alpha(\boldsymbol{r},\hat{\sigma})&=\boldsymbol{u}(R)\psi_\alpha(R^{-1}\boldsymbol{r},\hat{\boldsymbol{\sigma}})\\ Q_{\overline{R}}\psi_\alpha(\boldsymbol{r},\hat{\sigma})&=-\boldsymbol{u}(R)\psi_\alpha(R^{-1}\boldsymbol{r},\hat{\boldsymbol{\sigma}})\end{aligned}\right\}\qquad(5.5-11)$$

定理　每一个算符 Q_R 及 $Q_{\overline{R}}$是两分量旋量函数的**希尔伯特空间**中的幺正算符. 即

$$(Q_R\varphi,Q_R\psi)=(Q_{\overline{R}}\varphi,Q_{\overline{R}}\psi)=(\varphi,\psi)\qquad(5.5-12)$$

其中

$$\begin{aligned}(\varphi,\psi)&=\sum_{\alpha=1}^{\alpha}\int_{-\infty}^{\infty}\varphi_\alpha^*(\boldsymbol{r})\psi_\alpha(\boldsymbol{r})\mathrm{d}\boldsymbol{r}\\ &=\int_{-\infty}^{\infty}[\varphi(\boldsymbol{r})]^\dagger\psi(\boldsymbol{r})\mathrm{d}\boldsymbol{r}\end{aligned}\qquad(5.5-13)$$

证明：　由式(5.5－11)得

$$\begin{aligned}(Q_R\varphi,Q_R\psi)&=(Q_{\overline{R}}\varphi,Q_{\overline{R}}\psi)\\ &=\int_{-\infty}^{\infty}[\varphi(R^{-1}\boldsymbol{r})]^\dagger\boldsymbol{u}(R)^\dagger\boldsymbol{u}(R)\psi(R^{-1}\boldsymbol{r})\mathrm{d}\boldsymbol{r}\\ &=\int_{-\infty}^{\infty}[\varphi(R^{-1}\boldsymbol{r})]^\dagger\psi(R^{-1}\boldsymbol{r})\mathrm{d}\boldsymbol{r}\end{aligned}$$

因为 $\boldsymbol{u}(R)$是幺正矩阵，$\boldsymbol{u}(R)^\dagger\boldsymbol{u}(R)=1$. 令 $R^{-1}\boldsymbol{r}=\boldsymbol{r}'$，则 $\mathrm{d}\boldsymbol{r}=J\mathrm{d}\boldsymbol{r}'$. J 是雅可比行列式，定义为

$$J=\det\begin{bmatrix}\partial x/\partial x' & \partial x/\partial y' & \partial x/\partial z'\\ \partial y/\partial x' & \partial y/\partial y' & \partial y/\partial z'\\ \partial z/\partial x' & \partial z/\partial y' & \partial z/\partial z'\end{bmatrix}=\det\boldsymbol{R}=\pm1$$

上式中的 -1 对应于 R 为非正当转动的情况，但当 R 为非正当转动时，三重积分 $\int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{d}\boldsymbol{r}$ 的积分上、下限变换奇数次．例如反演 I，$I\boldsymbol{r}=\boldsymbol{r}'=-\boldsymbol{r}$，所以，当将积分变量改为 $\boldsymbol{r}'$ 时，三重积分的上、下限均改变，即成为 $\int_{-\infty}^{\infty} -\mathrm{d}\boldsymbol{r}' = \int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{d}\boldsymbol{r}'$，因此，有

$$(Q_R\varphi, Q_R\psi) = (Q_{\overline{R}}\varphi, Q_{\overline{R}}\psi) = \int_{-\infty}^{\infty} [\varphi(\boldsymbol{r}')]^{\dagger}\psi(\boldsymbol{r})\mathrm{d}\boldsymbol{r} = (\varphi, \psi).$$

旋量哈密顿算符的群　含自旋轨道耦合项的单电子哈密顿算符 $\hat{H}(\boldsymbol{r})$ 可表为

$$\hat{H}(\boldsymbol{r}) = \hat{H}_0(\boldsymbol{r}) + \hat{H}_1(\boldsymbol{r}) \tag{5.5-14}$$

式中 $\hat{H}_0(\boldsymbol{r})$ 是不考虑自旋的单电子哈密顿算符，由式(5.1-11)给出，$\hat{H}_1(\boldsymbol{r})$ 是自旋轨道耦合能．

$$\hat{H}_1(\boldsymbol{r}) = \frac{\hbar^2}{4\mathrm{i}m^2c^2}(\boldsymbol{\nabla} V(\boldsymbol{r}) \times \boldsymbol{\nabla}) \cdot \hat{\boldsymbol{\sigma}} \tag{5.5-15}$$

式中 m 是电子质量，c 是光速，$\hat{\boldsymbol{\sigma}} = (\boldsymbol{\sigma}_x, \boldsymbol{\sigma}_y, \boldsymbol{\sigma}_z)$，$\boldsymbol{\sigma}_x, \boldsymbol{\sigma}_y, \boldsymbol{\sigma}_z$ 是泡利自旋矩阵．可见，计入自旋轨道耦合的哈密顿算符是个 2×2 矩阵算符，它作用于旋量波函数上，故称之为**旋量哈密顿算符**．

定态薛定谔方程

$$\hat{H}(\boldsymbol{r})\psi(\boldsymbol{r}) = E\psi(\boldsymbol{r})$$

就可表为

$$\hat{\boldsymbol{H}}(\boldsymbol{r})\begin{bmatrix} \psi(\boldsymbol{r},1) \\ \psi(\boldsymbol{r},2) \end{bmatrix} = E\begin{bmatrix} \psi(\boldsymbol{r},1) \\ \psi(\boldsymbol{r},2) \end{bmatrix} \tag{5.5-16}$$

定理一　如果 $\hat{\boldsymbol{H}}(\boldsymbol{r})$ 满足方程

$$\hat{\boldsymbol{H}}(\boldsymbol{r}) = \boldsymbol{u}(R)^{-1}\hat{\boldsymbol{H}}(R\boldsymbol{r})\boldsymbol{u}(R) \tag{5.5-17}$$

则有

及
$$\left.\begin{aligned} Q_R\hat{\boldsymbol{H}}(\boldsymbol{r}) &= \hat{\boldsymbol{H}}(\boldsymbol{r})Q_R \\ Q_{\bar{R}}\hat{\boldsymbol{H}}(\boldsymbol{r}) &= \hat{\boldsymbol{H}}(\boldsymbol{r})Q_{\bar{R}} \end{aligned}\right\} \tag{5.5-18}$$

证明： 令 $f(\boldsymbol{r})$是任意的二分量旋量函数，即

$$f(\boldsymbol{r}) = \begin{bmatrix} f_1(\boldsymbol{r}) \\ f_2(\boldsymbol{r}) \end{bmatrix}$$

哈密顿 $\hat{\boldsymbol{H}}(\boldsymbol{r})$是个 2×2 的矩阵算符，可表为

$$\hat{\boldsymbol{H}}(\boldsymbol{r}) = \begin{bmatrix} \hat{H}_{11}(\boldsymbol{r}) & \hat{H}_{12}(\boldsymbol{r}) \\ \hat{H}_{21}(\boldsymbol{r}) & \hat{H}_{22}(\boldsymbol{r}) \end{bmatrix}$$

于是

$$\begin{aligned} \hat{\boldsymbol{H}}(\boldsymbol{r})f(\boldsymbol{r}) &= \begin{bmatrix} \hat{H}_{11}(\boldsymbol{r})f_1(\boldsymbol{r}) + \hat{H}_{12}(\boldsymbol{r})f_2(\boldsymbol{r}) \\ \hat{H}_{21}(\boldsymbol{r})f_1(\boldsymbol{r}) + \hat{H}_{22}(\boldsymbol{r})f_2(\boldsymbol{r}) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} g_1(\boldsymbol{r}) \\ g_2(\boldsymbol{r}) \end{bmatrix} \\ &= g(\boldsymbol{r}) \end{aligned} \tag{5.5-19}$$

取
$$g(R\boldsymbol{r}) = \hat{\boldsymbol{H}}(R\boldsymbol{r})f(R\boldsymbol{r}) \tag{5.5-20}$$

得

$$g(\boldsymbol{r}) = P_R\, g(R\boldsymbol{r})$$

根据式(5.5－19)及式(5.5－20)，上式可表为

$$\hat{\boldsymbol{H}}(\boldsymbol{r})f(\boldsymbol{r}) = P_R\hat{\boldsymbol{H}}(R\boldsymbol{r})f(R\boldsymbol{r}) = P_R\hat{\boldsymbol{H}}(R\boldsymbol{r})P_R^{-1}f(\boldsymbol{r}) \tag{5.5-21}$$

由题设式(5.5－17)，得

$$\hat{\boldsymbol{H}}(R\boldsymbol{r}) = \boldsymbol{u}(R)\hat{\boldsymbol{H}}(\boldsymbol{r})\boldsymbol{u}(R)^{-1}$$

以此代入式(5.5－21)，即得

$$\begin{aligned} \hat{\boldsymbol{H}}(\boldsymbol{r})f(\boldsymbol{r}) &= P_R\boldsymbol{u}(R)\hat{\boldsymbol{H}}(\boldsymbol{r})\boldsymbol{u}(R)^{-1}P_R^{-1}f(\boldsymbol{r}) \\ &= Q_R\hat{\boldsymbol{H}}(\boldsymbol{r})Q_R^{-1}f(\boldsymbol{r}) \end{aligned}$$

由于 $f(\boldsymbol{r})$是任意的旋量函数，所以，

$$\hat{\boldsymbol{H}}(\boldsymbol{r})=Q_R\hat{\boldsymbol{H}}(\boldsymbol{r})Q_R^{-1} \tag{5.5-22}$$

同样可以证明： $\hat{\boldsymbol{H}}(\boldsymbol{r})=Q_{\overline{R}}\hat{\boldsymbol{H}}(\boldsymbol{r})Q_{\overline{R}}^{-1}$.

定理二 设 $\hat{\boldsymbol{H}}(\boldsymbol{r})=\hat{\boldsymbol{H}}_0(\boldsymbol{r})+\hat{\boldsymbol{H}}_1(\boldsymbol{r})$是计入自旋轨道耦合的哈密顿算符.若 $\hat{\boldsymbol{H}}_0(\boldsymbol{r})$属群 G，则 $\hat{\boldsymbol{H}}(\boldsymbol{r})$属双群 G^{D}.

证明： 只要证明 $\hat{\boldsymbol{H}}(\boldsymbol{r})$满足式(5.5－17)即可.

取 $R\in G$，则 $\hat{\boldsymbol{H}}_0(\boldsymbol{r})=\hat{\boldsymbol{H}}_0(R\boldsymbol{r})$，$\hat{\boldsymbol{H}}_0(\boldsymbol{r})$不含自旋，所以，可与 $\boldsymbol{u}(R)$对易，于是有

$$\hat{\boldsymbol{H}}_0(\boldsymbol{r})=\boldsymbol{u}(R)^{-1}\hat{\boldsymbol{H}}_0(\boldsymbol{r})\boldsymbol{u}(R) \tag{5.5-23}$$

$\hat{\boldsymbol{H}}_1(\boldsymbol{r})$由式(5.5－15)给出，其中的三重积可写成

$$(\nabla V(\boldsymbol{r})\times\nabla)\cdot\hat{\boldsymbol{\sigma}}=\det\begin{bmatrix}\partial V(\boldsymbol{r})/\partial x & \partial V(\boldsymbol{r})/\partial y & \partial V(\boldsymbol{r})/\partial z\\ \partial/\partial x & \partial/\partial y & \partial/\partial z\\ \hat{\boldsymbol{\sigma}}_x & \hat{\boldsymbol{\sigma}}_y & \hat{\boldsymbol{\sigma}}_z\end{bmatrix} \tag{5.5-24}$$

$$\boldsymbol{u}(R)^{-1}\hat{\boldsymbol{H}}_1(R\boldsymbol{r})\boldsymbol{u}(R)=\frac{\hbar^2}{4\mathrm{i}m^2c^2}\det\begin{bmatrix}\partial V(\boldsymbol{r}')/\partial x' & \partial V(\boldsymbol{r}')/\partial y' & \partial V(\boldsymbol{r}')/\partial z'\\ \partial/\partial x' & \partial/\partial y' & \partial/\partial z'\\ \hat{\boldsymbol{\sigma}}_{x'} & \hat{\boldsymbol{\sigma}}_{y'} & \hat{\boldsymbol{\sigma}}_{z'}\end{bmatrix}$$

其中 $\boldsymbol{r}'=R\boldsymbol{r}$，$V(\boldsymbol{r}')=V(R\boldsymbol{r})=V(\boldsymbol{r})$ (5.5－25)

$$\hat{\boldsymbol{\sigma}}'_i=\boldsymbol{u}(R)^{-1}\hat{\boldsymbol{\sigma}}_i\boldsymbol{u}(R),\qquad i\text{ 代表 }x,y,z$$

如能证明式(5.5－25)中的行列式与式(5.5－24)的相等，就证明了 $\hat{\boldsymbol{H}}_1(\boldsymbol{r})$满足式(5.5－17).

将 $\boldsymbol{r}'=R\boldsymbol{r}$ 及 $\boldsymbol{r}=R^{-1}\boldsymbol{r}'$写成矩阵形式：

$$\begin{bmatrix}x'\\y'\\z'\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}R_{11} & R_{12} & R_{13}\\ R_{21} & R_{22} & R_{23}\\ R_{31} & R_{32} & R_{33}\end{bmatrix}\begin{bmatrix}x\\y\\z\end{bmatrix},\quad\begin{bmatrix}x\\y\\z\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}R_{11} & R_{21} & R_{31}\\ R_{12} & R_{22} & R_{32}\\ R_{13} & R_{23} & R_{33}\end{bmatrix}\begin{bmatrix}x'\\y'\\z'\end{bmatrix}$$

于是，

$$\left.\begin{aligned}\frac{\partial}{\partial x'}&=\frac{\partial}{\partial x}\frac{\partial x}{\partial x'}+\frac{\partial}{\partial y}\frac{\partial y}{\partial x'}+\frac{\partial}{\partial z}\frac{\partial z}{\partial x'}\\&=R_{11}\frac{\partial}{\partial x}+R_{12}\frac{\partial}{\partial y}+R_{13}\frac{\partial}{\partial z}\\\frac{\partial}{\partial y'}&=R_{21}\frac{\partial}{\partial x}+R_{22}\frac{\partial}{\partial y}+R_{23}\frac{\partial}{\partial z}\\\frac{\partial}{\partial z'}&=R_{31}\frac{\partial}{\partial x}+R_{32}\frac{\partial}{\partial y}+R_{33}\frac{\partial}{\partial z}\end{aligned}\right\}\tag{5.5-26}$$

由于 $R\in G$，所以，$V(R\boldsymbol{r})=V(\boldsymbol{r}')=V(\boldsymbol{r})$，于是，

$$\left.\begin{aligned}\frac{\partial V(\boldsymbol{r}')}{\partial x'}&=\frac{\partial V(\boldsymbol{r})}{\partial x'}=R_{11}\frac{\partial V(\boldsymbol{r})}{\partial x}+R_{12}\frac{\partial V(\boldsymbol{r})}{\partial y}+R_{13}\frac{\partial V(\boldsymbol{r})}{\partial z}\\\frac{\partial V(\boldsymbol{r}')}{\partial y'}&=R_{21}\frac{\partial V(\boldsymbol{r})}{\partial x}+R_{22}\frac{\partial V(\boldsymbol{r})}{\partial y}+R_{23}\frac{\partial V(\boldsymbol{r})}{\partial z}\\\frac{\partial V(\boldsymbol{r}')}{\partial z'}&=R_{31}\frac{\partial V(\boldsymbol{r})}{\partial x}+R_{32}\frac{\partial V(\boldsymbol{r})}{\partial y}+R_{33}\frac{\partial V(\boldsymbol{r})}{\partial z}\end{aligned}\right\}\tag{5.5-27}$$

将式(5.5-5)重新写成

$$x'\hat{\boldsymbol{\sigma}}_x+y'\hat{\boldsymbol{\sigma}}_y+z'\hat{\boldsymbol{\sigma}}_z=x\boldsymbol{u}\hat{\boldsymbol{\sigma}}_x\boldsymbol{u}^{-1}+y\boldsymbol{u}\hat{\boldsymbol{\sigma}}_y\boldsymbol{u}^{-1}+z\boldsymbol{u}\hat{\boldsymbol{\sigma}}_z\boldsymbol{u}^{-1}\tag{5.5-28}$$

上式中 $y=z=0$ 时，得

$$\boldsymbol{u}\hat{\boldsymbol{\sigma}}_x\boldsymbol{u}^{-1}=R_{11}\hat{\boldsymbol{\sigma}}_x+R_{21}\hat{\boldsymbol{\sigma}}_y+R_{31}\hat{\boldsymbol{\sigma}}_z$$

其中 $\boldsymbol{u}=\boldsymbol{u}(R)$ 是与 $\boldsymbol{r}'=R\boldsymbol{r}$ 相应的二维幺模幺正矩阵，$\boldsymbol{u}^{-1}=\boldsymbol{u}(R^{-1})$. 若以 $R^{-1}=\widetilde{R}$ 代表 R，则上式变成

同样可求得
$$\left.\begin{aligned}\boldsymbol{u}^{-1}\hat{\boldsymbol{\sigma}}_x\boldsymbol{u}&=R_{11}\hat{\boldsymbol{\sigma}}_x+R_{12}\hat{\boldsymbol{\sigma}}_y+R_{13}\hat{\boldsymbol{\sigma}}_z\\\boldsymbol{u}^{-1}\hat{\boldsymbol{\sigma}}_y\boldsymbol{u}&=R_{21}\hat{\boldsymbol{\sigma}}_x+R_{22}\hat{\boldsymbol{\sigma}}_y+R_{23}\hat{\boldsymbol{\sigma}}_z\\\boldsymbol{u}^{-1}\hat{\boldsymbol{\sigma}}_z\boldsymbol{u}&=R_{31}\hat{\boldsymbol{\sigma}}_x+R_{32}\hat{\boldsymbol{\sigma}}_y+R_{33}\hat{\boldsymbol{\sigma}}_z\end{aligned}\right\}\tag{5.5-29}$$

以式(5.5-26)、(5.5-27)及(5.5-29)代入式(5.5-25)，得

$$
\boldsymbol{u}(R)^{-1}\hat{\boldsymbol{H}}_1(R\boldsymbol{r})\boldsymbol{u}(R)=
$$

$$
\frac{\hbar^2}{4\mathrm{i}m^2c^2}\det\left\{\begin{bmatrix}\frac{\partial V(\boldsymbol{r})}{\partial x} & \frac{\partial V(\boldsymbol{r})}{\partial y} & \frac{\partial V(\boldsymbol{r})}{\partial z}\\ \frac{\partial}{\partial x} & \frac{\partial}{\partial y} & \frac{\partial}{\partial z}\\ \hat{\boldsymbol{\sigma}}_x & \hat{\boldsymbol{\sigma}}_y & \hat{\boldsymbol{\sigma}}_z\end{bmatrix}\begin{bmatrix}R_{11} & R_{21} & R_{31}\\ R_{12} & R_{22} & R_{32}\\ R_{13} & R_{23} & R_{33}\end{bmatrix}\right\}
$$

$$
=\frac{\hbar^2}{4\mathrm{i}m^2c^2}\det\begin{bmatrix}\frac{\partial V(\boldsymbol{r})}{\partial x} & \frac{\partial V(\boldsymbol{r})}{\partial y} & \frac{\partial V(\boldsymbol{r})}{\partial z}\\ \frac{\partial}{\partial x} & \frac{\partial}{\partial y} & \frac{\partial}{\partial z}\\ \hat{\boldsymbol{\sigma}}_x & \hat{\boldsymbol{\sigma}}_y & \hat{\boldsymbol{\sigma}}_z\end{bmatrix}\cdot\det\widetilde{\boldsymbol{R}}
$$

(5.5 - 30)

若 R 为正当转动，则 $\det\widetilde{\boldsymbol{R}}=1$，式(5.5 - 30)右边就是 $\hat{\boldsymbol{H}}_1(\boldsymbol{r})$. 因此，$\hat{\boldsymbol{H}}_1(\boldsymbol{r})$满足式(5.5 - 17)；若 R 为非正当转动，可将 R 表示为反演 I 与正当转动的乘积，这时，式(5.5 - 26)、(5.5 - 27)及(5.5 - 28)的右边变号，而 $\det\widetilde{\boldsymbol{R}}=-1$，因此在式(5.5 - 30)中行列式之积不变号，故 $\hat{\boldsymbol{H}}_1(\boldsymbol{r})$满足式(5.5 - 27).

综上所述，我们得到

$$
\hat{\boldsymbol{H}}(\boldsymbol{r})=\hat{\boldsymbol{H}}_0(\boldsymbol{r})+\hat{\boldsymbol{H}}_1(\boldsymbol{r})=\boldsymbol{u}(R)^{-1}\hat{\boldsymbol{H}}(\boldsymbol{r})\boldsymbol{u}(R)
$$

(5.5 - 31)

因此，$\hat{\boldsymbol{H}}(\boldsymbol{r})$可与算符 Q_R 及 $Q_{\overline{R}}$对易. 由于算符集$\{Q_R\}+\{Q_{\overline{R}}\}$与双群 G^{D}同构，所以，计入自旋轨道耦合的哈密顿算符 $\hat{\boldsymbol{H}}(\boldsymbol{r})$的群是双群 G^{D}.

旋量基函数与能量本征值　在这里，我们将对标量函数适用的整个理论，推广到有两个分量的旋量函数的情况.

定义　双群 G^{D}的旋量基函数

有 l 个线性无关的两分量旋量函数集$\{\psi_n(\boldsymbol{r})\}$，$n=1,2,\cdots,l$，如果对于每一个 $R\in G$ 的变换都有

及

$$\left.\begin{aligned} Q_R\psi_n(\boldsymbol{r}) &= \sum_{m=1}^{l} D(R)_{mn}\psi_m(\boldsymbol{r}), \\ Q_{\bar{R}}\psi_n(\boldsymbol{r}) &= \sum_{m=1}^{l} D(R)_{mn}\,\psi_m(\boldsymbol{r}) \end{aligned}\right\} \tag{5.5-32}$$

其中,$n=1,2,\cdots,l$.

则这 l 个旋量函数就构成了双群 G^{D}的一个 l 维表示 $D_{G^{\mathrm{D}}}$的基函数. 旋量函数 $\psi_n(\boldsymbol{r})$称作依表示 $D_{G^{\mathrm{D}}}$的第 n 列变换.

将式(5.5-32)写成分量式

$$\left.\begin{aligned} Q_R\psi_{n\alpha}(\boldsymbol{r}) &= \sum_{m=1}^{l} D(R)_{mn}\psi_{m\alpha}(\boldsymbol{r}) \\ Q_{\bar{R}}\psi_{n\alpha}(\boldsymbol{r}) &= \sum_{m=1}^{l} D(R)_{mn}\psi_{m\alpha}(\boldsymbol{r}) \end{aligned}\right\} \tag{5.5-33}$$

对 $n=1,2,\cdots,l$ 及 $\alpha=1,2$ 成立.

定理　$\psi(\boldsymbol{r})$是不含时的薛定谔方程

$$\hat{\boldsymbol{H}}(\boldsymbol{r})\psi(\boldsymbol{r})=E\psi(\boldsymbol{r})$$

的 l 重简并本征值 E 的本征函数,本征函数集 $\{\psi_n(\boldsymbol{r})\}\ n=1,2,\cdots,l$,形成 $\hat{\boldsymbol{H}}(\boldsymbol{r})$所属的双群 G^{D}的一个 l 维表示的基.

定理的证明过程与§5.1 定理一完全相同,只是将标量本征函数 $\psi_n(\boldsymbol{r})$换成旋量本征函数 $\psi_n(\boldsymbol{r})$,并以旋量函数变换算符 Q_R 及 $Q_{\bar{R}}$代替 P_R 即可.

由此可见,只要将标量函数的理论作如下修改,即可用于旋量函数:

(1) 以 Q_R 及 $Q_{\bar{R}}$代替 P_R;

(2) 以两分量的旋量函数,代替标量函数. 例如,作用于标量函数的投影算符 $P^i_{\mu\nu}$由(2.7-2)式定义为

$$P^i_{\mu\nu} = \frac{l_i}{g}\sum_{R\in G}D^i(R)^*_{\mu\nu}P_R$$

作用于旋量函数的投影算符 $P^i_{\mu\nu}$ 则定义为

$$P^i_{\mu\nu} = \frac{l_i}{2g}\sum_{R\in G}\{D^i(R)^*_{\mu\nu}Q_R + D^i(\bar{R})^*_{\mu\nu}Q_{\bar{R}}\} \qquad (5.5-34)$$

自旋轨道耦合引起的能级分裂 式(5.5－9)及(5.5－10)表明,不考虑自旋轨道耦合的单电子波函数 $\{\psi_{\alpha s}(\boldsymbol{r},\hat{\boldsymbol{\sigma}})\}$ 是直积表示 $D^{i\otimes\frac{1}{2}}$ 的基函数,$\alpha=1,2,\cdots,l_i$,$s=1,2$,直积表示是 $2l_i$ 维的,它与计入自旋轨道耦合的哈密顿算符 $\hat{\boldsymbol{H}}(\boldsymbol{r})$ 所属的双点群 G^{D} 同构,因而是 G^{D} 的一个表示.一般说来,直积表示 $D^{i\otimes\frac{1}{2}}$ 是双群 G^{D} 的一个可约表示,可约化为 G^{D} 的不可约表示的直和,即

$$D^{i\otimes\frac{1}{2}} = \sum \oplus\, a_j D^j \qquad (5.5-35)$$

其中 a_j 是双群 G^{D} 的不可约表示 D^j 在直积表示中出现的次数,由下式给出:

$$a_j = \frac{1}{g}\sum_{R\in G}\chi^i(R)\mathrm{tr}\boldsymbol{u}(R)\,\chi^j(R)^* \qquad (5.5-36)$$

可见,当考虑自旋但不计入自旋轨道耦合时,简并度为 $2l_i$ 的能级,在计入自旋轨道耦合的作用时,该能级就分裂为若干个简并度为 l_j 的能级.例如,不考虑自旋的哈密顿算符 $\hat{H}_0(\boldsymbol{r})$ 属点群 D_4,计入自旋轨道耦合的哈密顿算符就属双点群 D_4^{D}.表 5.10(a)给出 D_4 群的不可约表示的特征标表,(b)是双群 D_4^{D} 的附加的特征标表,其中 D^6 即为 $D^{\frac{1}{2}}$.

表 5.10 D_4 群及 D_4^{D} 群的特征标表

(a)

D_4		E	c_2	$2c_4$	$2c_2'$	$2c_2''$
D^1	A_1	1	1	1	1	1
D^2	A_2	1	1	1	−1	−1
D^3	B_1	1	1	−1	1	−1
D^4	B_2	1	1	−1	−1	1
D^5	E	2	−2	0	0	0

(b)

D_4^D		E	$\bar{E}$	c_2 $\bar{c}_2$	c_4 $\bar{c}_4^3$	c_4^3 $\bar{c}_4$	$2c_2'$ $2\bar{c}_2'$	$2c_2''$ $2\bar{c}_2''$
D^6	$E_{1/2}$	2	-2	0	$\sqrt{2}$	$-\sqrt{2}$	0	0
D^7	$E_{3/2}$	2	-2	0	$-\sqrt{2}$	$\sqrt{2}$	0	0

由式(5.5－36)可得

$$D^1 \otimes D^{\frac{1}{2}} = D^6 \tag{5.5-37}$$

$$D^5 \otimes D^{\frac{1}{2}} = D^6 \oplus D^7 \tag{5.5-38}$$

式(5.5－37)中的 D^1 是一维的,表明不考虑电子自旋时,属 D^1 的能级是非简并的;如果考虑电子自旋而不考虑自旋轨道耦合的话,能级属 $D^1 \otimes D^{\frac{1}{2}}$,是二重简并的(即每个能级可容纳两个自旋相反的电子);在考虑了自旋轨道耦合后,能级的简并度并不改变.式(5.5－38)表明,不考虑自旋时为二重简并的能级,考虑自旋后成为四重简并的,但当计入自旋轨道耦合时,这个四重简并的能级就分裂为两个二重简并的能级.

§5.6　时间反演对称性

使时间变量 t 变为 $-t$ 的算符称为**时间反演算符**,记作 T.$Tt=-t$.将 T 作用于物理系统上,则所有的速度都反向,时间亦反向进行,这样,系统就走向它自己过去的历史.从时间反演的观点可将物理量分为两类:一类是与时间无关或含时间变量偶次幂的量,如位置的坐标、总能和动能,以 Q 代表这类物理量的算符,它们和时间反演算符可以对易,即

$$TQ = QT \tag{5.6-1}$$

第二类物理量是包含时间变量的奇次幂的量,如速度、动量、角动量、自旋等.这类物理量的算符记作 P,它们与时间反演算符是反

对易的，即

$$TP = -PT \tag{5.6-2}$$

下面我们要讨论时间反演算符 T 作用于量子系统时算符的具体形式及对能级简并度的影响.

时间反演算符 T 如果不考虑自旋及外磁场，体系的哈密顿算符是实的（如式（5.1-11）给出的单电子哈密顿算符），因此，可与时间反演算符 T 对易. 以 T 作用于该体系的薛定谔方程

$$\hat{H}\psi(\boldsymbol{r},t) = \mathrm{i}\hbar\frac{\partial\psi(\boldsymbol{r},t)}{\partial t} \tag{5.6-3}$$

得

$$\hat{H}[T\psi(\boldsymbol{r},t)] = \mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial(-t)}[T\psi(\boldsymbol{r},t)]$$

或

$$\hat{H}\psi(\boldsymbol{r},-t) = \mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial(-t)}\psi(\boldsymbol{r},-t) \tag{5.6-4}$$

式（5.6-3）两边取复共轭，得

$$\hat{H}\psi^*(\boldsymbol{r},t) = -\mathrm{i}\hbar\frac{\partial\psi^*(\boldsymbol{r},t)}{\partial t} = \mathrm{i}\hbar\frac{\partial\psi^*(\boldsymbol{r},t)}{\partial(-t)} \tag{5.6-5}$$

比较式（5.6-4）及（5.6-5），得

$$\psi^*(\boldsymbol{r},t) = \psi(\boldsymbol{r},-t) = T\psi(\boldsymbol{r},t) \tag{5.6-6}$$

上式表明，量子态 $\psi^*(\boldsymbol{r},t)$ 向 $+t$ 方向前进与态 $\psi(\boldsymbol{r},t)$ 向 $-t$ 方向前进是严格相同的，时间反演算符 T 就是复共轭算符 K. 下面讨论时间反演算符 $T=K$ 的性质.

（1）
$$T(a\varphi + b\psi) = a^*T\varphi + b^*T\psi \tag{5.6-7}$$

其中 a 及 b 是标量. 上式与线性算符 R 不同：

$$R(a\varphi + b\psi) = aR\varphi + bR\psi$$

因此，称算符 T 为反线性算符.

(2) $$(T\varphi, T\psi) = (\psi, \varphi) = (\varphi, \psi)^* \qquad (5.6-8)$$

与幺正算符 R 的作用不同. 因此，T 称为反幺正算符. 由上式知，反幺正算符也保持标积的量值不变. 即

$$|(T\varphi, T\psi)| = |(\varphi, \psi)|$$

(3) $$T^2\psi = T\psi^* = \psi$$

所以，
$$T^2 = \boldsymbol{I}_0 \qquad (5.6-9)$$

$\boldsymbol{I}_0$ 是单位算符.

在考虑自旋的情况下，体系的哈密顿算符不会是实的. 因此，时间反演算符 T 也不会是个简单的复共轭算符. 但是，T 也必然是个反线性反幺正的算符，这个算符在不考虑自旋时可以表示为 K. 为此，可以令

$$T = UK \qquad (5.6-10)$$

其中 U 是幺正算符，K 是复共轭算符.

以 T 作用于任意波函数 ψ 两次，其结果应与态 ψ 最多相差一个相因子，即 $T^2\psi = c\psi$. 由式(5.6-10)得

$$T^2\psi = UKU\psi^* = U(U\psi^*)^* = UU^*\psi$$

所以，

$$T^2 = c\boldsymbol{I}_0 = UU^*$$

以 $UU^\dagger = \boldsymbol{I}_0$ 代入上式，即求得 $c = \pm 1$，于是

$$T^2 = \pm \boldsymbol{I}_0 \qquad (5.6-11)$$

由式(5.6-9)知，不考虑自旋时 $T^2 = \boldsymbol{I}_0$，故 $T^2 = -\boldsymbol{I}_0$ 就是考虑电子自旋的时间反演算符 T 所具有的特性. 下面我们将根据 T

与物理量的对易关系，将 U 确定，从而得到考虑自旋时的时间反演算符 T 的表达式.

任意位矢 $\boldsymbol{r}=(x_1,x_2,x_3)$ 与 T 对易，即

$$Tx_i = x_iT$$

利用式(5.6－10)得

$$Ux_i = x_iU \tag{5.6-12}$$

T 与动量算符 $-\mathrm{i}\hbar\nabla$ 反对易，即

$$UK\left(-\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial x_i}\right)\varphi=\left(\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial x_i}\right)UK\varphi$$

其中 φ 是任意函数，上式可改写成

$$\mathrm{i}\hbar U\frac{\partial}{\partial x_i}\varphi^*=\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial x_i}U\varphi^*$$

由此得到

$$U\frac{\partial}{\partial x_i}=\frac{\partial}{\partial x_i}U \tag{5.6-13}$$

T 与泡利矩阵 $\hat{\boldsymbol{\sigma}}_1$、$\hat{\boldsymbol{\sigma}}_2$ 及 $\hat{\boldsymbol{\sigma}}_3$ 是反对易的，即 $T\hat{\boldsymbol{\sigma}}_i=-\hat{\boldsymbol{\sigma}}_iT$.

$$\hat{\boldsymbol{\sigma}}_1=\begin{bmatrix}0&1\\1&0\end{bmatrix},\qquad \hat{\boldsymbol{\sigma}}_2=\begin{bmatrix}0&-\mathrm{i}\\\mathrm{i}&0\end{bmatrix},\qquad \hat{\boldsymbol{\sigma}}_3=\begin{bmatrix}1&0\\0&-1\end{bmatrix}$$

自旋矩阵之间存在反对易关系，即 $\hat{\boldsymbol{\sigma}}_i\hat{\boldsymbol{\sigma}}_j=-\hat{\boldsymbol{\sigma}}_j\hat{\boldsymbol{\sigma}}_i$. 由这两个对易关系可得到

$$U\hat{\boldsymbol{\sigma}}_1=-\hat{\boldsymbol{\sigma}}_1U,\qquad U\hat{\boldsymbol{\sigma}}_2=\hat{\boldsymbol{\sigma}}_2U,\qquad U\hat{\boldsymbol{\sigma}}_3=-\hat{\boldsymbol{\sigma}}_3U \tag{5.6-14}$$

当设 $U=\hat{\boldsymbol{\sigma}}_2$ 或 $U=\mathrm{i}\hat{\boldsymbol{\sigma}}_2$ 时，U 满足式(5.6－11)—(5.6－14)的对易关系. 这样，我们就得到考虑自旋时的时间反演算符 T 为

$$T=\hat{\sigma}_2K \quad 或 \quad T=\mathrm{i}\hat{\sigma}_2K \tag{5.6-15}$$

以 $T^2=(\hat{\sigma}_2K)^2$ 作用于任意旋量波函数 φ 上，得

$$T^2\varphi = T\begin{bmatrix} -\mathrm{i}\varphi_2^* \\ \mathrm{i}\varphi_1^* \end{bmatrix} = -\begin{bmatrix} \varphi_1 \\ \varphi_2 \end{bmatrix} = -\varphi$$

得 $T^2 = -1$，与式(5.6－11)同. 对于 $T = \mathrm{i}\hat{\sigma}_2 K$ 亦有相同的结果.

如果体系包含了 N 个电子，可选取

$$T = \hat{\sigma}_{12}\hat{\sigma}_{22}\cdots\hat{\sigma}_{N2}K \tag{5.6-16}$$

以 T^2 作用于体系的波函数 ψ，使得

$$T^2\psi = (-1)^N\psi \tag{5.6-17}$$

当 N 为偶数时，$T^2 = 1$，与不考虑自旋时相同；当 N 为奇数时，$T^2 = -1$，与仅有一个自旋$\frac{1}{2}$的电子的情况相同.

时间反演与简并度 如果体系的哈密顿算符 $\hat{H}(\boldsymbol{r})$属点群 $G = \{R\}$，则其本征值 E 及本征函数 ψ 的简并度由群 G 的不可约表示的维数决定. 如果体系的哈密顿算符 $\hat{H}(\boldsymbol{r})$除具有空间对称性外，还具有时间反演对称性，那么，$\hat{H}(\boldsymbol{r})$所属的群必含有 T 及 $\{TR\}$. 由于 T 及 $\{TR\}$ 均为反线性反幺正算符，所以，这种群与我们以前熟悉的由幺正算符组成的群是不一样的. 因此，我们不可能从原来的意义上找到这种群的不可约表示(第八章将讨论这个问题)，这样就似乎无法讨论具有时间反演对称性的 $\hat{H}(\boldsymbol{r})$的本征值及本征函数的简并度了. 然而，由于简并的本征函数 ψ_l 被 P_{TR} 作用后，仍可能表为$\{\psi_{l'}\}$的线性组合，即

$$P_{TR}\psi_l = \sum_{l'}\psi_{l'}D(TR)_{l'l} \tag{5.6-18}$$

矩阵 $\boldsymbol{D}(TR)$就是群元 TR 的表示. 如果$\{\psi_{l'}\}$是正交的，可以证明，矩阵 $\boldsymbol{D}(TR)$是幺正的. 但是，这样定义的表示，并不与 $\hat{H}(\boldsymbol{r})$所属的群同构. 因为 T 是反线性的，例如

$$P_{TR}\psi_l = TP_R\psi_l = T\sum_j\psi_j D(R)_{jl}$$

$$= \sum_j \sum_{l'} \psi_{l'} D(T)_{l'j} D(R)^*_{jl} \tag{5.6-19}$$

可见，$\boldsymbol{D}(TR)=\boldsymbol{D}(T)\boldsymbol{D}(R)^* \neq \boldsymbol{D}(T)\boldsymbol{D}(R)$.

现在，我们先不深究上述问题，而是通过讨论 ψ 与 $T\psi$ 的关系来讨论时间反演对称性对能级简并度的影响，其中 ψ 是具有时间反演对称性的 $\hat{H}$ 的相应于本征值 E 的本征函数. 由于 $T\hat{H}=\hat{H}T$，故以 T 作用于 $\hat{H}$ 的本征值方程 $\hat{H}\psi = E\psi$ 后，得 $\hat{H}(T\psi)=E(T\psi)$，表明时间反演态 $T\psi$ 亦是 $\hat{H}$ 的相应于本征值 E 的本征函数. 下面我们将证明，如果 $\{\psi_l\}$ 荷载了群 $G=\{P_R\}$ 的不可约表示 D_G，则 $\{T\psi_l\}$ 荷载了群 G 的不可约表示 D_G^*（$\boldsymbol{D}^*(R)$ 是 $\boldsymbol{D}(R)$ 的复共轭矩阵）.

已知 $P_R\psi_l = \sum_{l'} D(R)_{l'l}\psi_{l'}$，且 $P_RT=TP_R$，所以，

$$P_R(T\psi_l) = TP_R\psi_l = T\sum_{l'} D(R)_{l'l}\psi_{l'}$$
$$= \sum_{l'} D(R)^*_{l'l}(T\psi_{l'})$$

上式最后一步利用了式(5.5－7). 由此可见，基函数集 $\{\psi_l\}$ 与 $\{T\psi_l\}$ 是否线性无关，就决定了时间反演对称性是否会引起能级简并度增加. 下面分三种情况来讨论：

(1) D 与 D^* 都等价于同一个实的不可约表示. 即 D 与 D^* 是同一个不可约表示，$\{\psi_l\}$ 及 $\{T\psi_l\}$ 是这个不可约表示的两套基函数. 由不可约表示的基函数正交性定理式(2.5－8)得

$$(\psi_{l'}, T\psi_l) = \delta_{ll'} \tag{5.6-20}$$

上式表明，当 $l \neq l'$ 时，$\psi_{l'}$ 与 $T\psi_l$ 是线性无关的；当 $l=l'$ 时，$\psi_{l'}$ 与 $T\psi_l$ 是线性相关的，这时

$$T\psi_l = \lambda\psi_l \tag{5.6-21}$$

再以 T 作用于上式，$T^2\psi_l = \lambda^* T\psi_l = \lambda^*\lambda\psi_l$

无自旋的情况下，$T^2=1$，所以 $\lambda^*\lambda=1$. 这表明，$T\psi_l$ 与 ψ_l 仅差一个相位因子，所以 $\{\psi_l\}$ 与 $\{T\psi_l\}$ 是等价的. 因此，时间反演对称的存在，对无自旋的系统并不产生附加的简并度.

存在自旋 $\frac{1}{2}$ 的情况下，ψ_l 与 $T\psi_l$ 不可能是线性相关的，因为 $T^2\psi=-\psi$，再由式(5.5-8)得

$$(T\psi_l,\psi_l)=(T\psi_l,T^2\psi_l)=(T\psi_l,-\psi_l)$$
$$=-(T\psi_l,\psi_l) \qquad (5.6-22)$$

于是，$(T\psi_l,\psi_l)=0$，所以，$T\psi_l$ 与 ψ_l 总是正交的. 这表明，等价表示 $D=D^*$ 是由两套线性无关的基 $\{\psi_l\}$ 及 $\{T\psi_l\}$ 荷载的. 而 $\{\psi_l\}$ 与 $\{T\psi_l\}$ 又同属同一能级 E，所以，在考虑了时间反演对称性后，能级 E 的简并度加倍.

(2) D 与 D^* 是不等价的，所以 $\{\psi_l\}$ 与 $\{T\psi_l\}$ 是两个不等价的不可约表示的基，因而，总是互相正交的. 但它们都对应于同一能级 E，所以，不论体系是否存在半数的自旋，由于时间反演对称性的存在，能级的简并度加倍.

(3) D 与 D^* 等价，但并不等价于实表示. 所以 $\{\psi_l\}$ 及 $\{T\psi_l\}$ 不能是实的. 由于 D^* 及 D 等价，所以有 $D^*(R)=\boldsymbol{C}D(R)\boldsymbol{C}^{-1}$，其中 $\widetilde{\boldsymbol{C}}=-\boldsymbol{C}$，由式(2.5-15)知，基函数的相应变换为

$$T\psi_l=\sum_m C_{lm}\psi_m \qquad (5.6-23)$$

以 T 作用于上式两边，并考虑到 T 的反线性性质，于是，

$$T^2\psi_l=\sum_m\sum_n C_{lm}^*C_{mn}\psi_n \qquad (5.6-24)$$

由于 $\boldsymbol{C}$ 是幺正矩阵，所以 $\boldsymbol{C}^\dagger=\boldsymbol{C}^{-1}$，即 $\boldsymbol{C}^*=\widetilde{\boldsymbol{C}^{-1}}$，于是 $C_{lm}^*=C_{ml}^{-1}$ 又由 $\widetilde{\boldsymbol{C}}=-\boldsymbol{C}$，得 $C_{mn}=-C_{nm}$. 将上面的结果代回式(5.6-24)，得

$$T^2\psi_l = -\sum_m \sum_n C^{-1}_{ml} C_{nm} \psi_n$$
$$= -\sum_n \psi_n \delta_{nl} = -\psi_l \qquad (5.6-25)$$

对存在自旋的体系，$T^2\psi = -\psi$，正是上面这种情况，所以，$\{T\psi_l\}$与$\{\psi_l\}$是线性相关的，因此，时间反演对称性的存在，并不增加简并性.

对于无自旋的情况 $T^2\psi = \psi$，这时不存在不为零的矩阵 $\boldsymbol{C}$，使式(5.6-23)成立，所以，$\{T\psi_l\}$与$\{\psi_l\}$是线性无关的. 故时间反演对称性使能级的简并度加倍.

借助于式(5.6-17)，上面的讨论结果马上可推广到多电子体系的情况：有偶数个电子的体系与无自旋体系的结果一样（但要用 $T = \boldsymbol{u}K$）；有奇数个电子体系与单电子体系同. 将上述结果连同各种情况的判据列成表 5.11.

表 5.11　时间反演对称性对简并度的影响

情况	判据 $\sum_{R\in G}\chi(R^2)$	D 与 D^* 的关系	整数自旋	半数自旋
(1)	g	D 与 D^* 等价于实表示	无附加简并性	简并度加倍
(2)	0	D 与 D^* 是不等价的	简并度加倍	简并度加倍
(3)	$-g$	D 与 D^* 等价但不是实表示	简并度加倍	无附加简并度

在讨论点群的特征标表时，将 C_3 群的两个一维表示并成一个两维表示，如下表：

C_3	E	c_3	c_3^2
A	1	1	1
E	$\begin{cases}1\\1\end{cases}$	$\begin{matrix}\omega\\ \omega^2\end{matrix}$	$\begin{matrix}\omega^2\\ \omega\end{matrix}$

$\omega = e^{2\pi i/3}$

这是因为，不存在时间反演对称时，最下面的两个表示是互为共轭

的，且由

$$\sum_R \chi(R^2) = 1 + \omega + \omega^2 = 0$$

知，这两个一维表示是不等价的，所以总有附加的简并度，即 D 与 D^* 所对应的能级应为二度简并的. 但是，在 C_3 群的作用下，D 与 D^* 的基函数不会互相交换，仅是考虑到时间反演对称性，才将它们合并成一个二维表示. 这种情况在 C_4、C_6、C_{4h}、C_{6h}…等点群的特征标表中也都出现. 特征标表中其余的表示都是实表示，所以，在不考虑自旋(或自旋为整数)时，都不会由于时间反演对称性而引入附加的简并性.

在加入外磁场后，由于在体系的哈密顿中引进了类似于$\nabla \times \boldsymbol{H}$，$\hat{\boldsymbol{L}} \cdot \boldsymbol{H}$ 或 $\hat{\boldsymbol{S}} \cdot \boldsymbol{H}$ 之类的项，其中 $\boldsymbol{H}$ 代表外加磁场强度. 这些项并不具有时间反演对称性，所以，存在外加磁场时，体系的哈密顿并不存在时间反演对称性. 这样，外磁场就可消除由于时间反演对称性而附加的简并度.

没有外加磁场的情况下，体系的哈密顿算符 $\hat{H}$ 虽然包括了 $\hat{\boldsymbol{L}} \cdot \hat{\boldsymbol{S}}$，$\hat{\boldsymbol{S}} \cdot \hat{\boldsymbol{S}}$ 等有关自旋-轨道耦合或自旋-自旋耦合的项，但因 $\hat{\boldsymbol{L}} = \boldsymbol{r} \times \boldsymbol{p}$，而且

$$T\boldsymbol{r}T^{-1} = \boldsymbol{r}, \qquad T\boldsymbol{p}T^{-1} = -\boldsymbol{p}, \qquad T\hat{\boldsymbol{S}}T^{-1} = -\hat{\boldsymbol{S}}$$

所以上述的耦合项在时间反演算符作用下不变. 这表明，体系内部的磁场并不破坏哈密顿算符 $\hat{H}$ 的时间反演对称性.

Kramers 定理 若只存在外加电场而无外加磁场时，具有奇数个电子的系统的每一个能级都是 n 度简并的，且 n 是偶数(对于不同的能级 n 的具体值可能不同).

证明： 若不存在外加磁场，系统的哈密顿算符 $\hat{H}$ 具有时间反演对称性，ψ 及 $T\psi$ 同为 $\hat{H}$ 的属于同一能级的本征函数，它们分别荷载了 $\hat{H}$ 的对称性群 G 的不可约表示 D 及 D^*. 由表 5.11 看到，具有奇数个电子的系统，D 及 D^* 属情况(1)及(2)时，能级的

简并度都因时间反演对称性而加倍，因此，能级的简并度是偶的．当 D 及 D^* 属情况(3)时，存在 $D^* = CDC^{-1}$，其中 $\boldsymbol{C}$ 是与表示维数相同的幺正矩阵．由§2.14 的定理一知，$\widetilde{\boldsymbol{C}} = -\boldsymbol{C}$；由 $\boldsymbol{C}$ 的幺正性得 $\boldsymbol{C}^{-1} = \widetilde{\boldsymbol{C}}^*$，所以，

$$\boldsymbol{C}\boldsymbol{C}^* = -\boldsymbol{C}\boldsymbol{C}^{-1} = -\boldsymbol{I}_0 \qquad (5.6-26)$$

其中 $\boldsymbol{I}_0$ 是 l 维的单位矩阵，l 是不可约表示 D 及 D^* 的维数．

$$\det \boldsymbol{C}\boldsymbol{C}^* = (\det \boldsymbol{C})^2 = (-1)^l > 0 \qquad (5.6-27)$$

当且仅当 l 为偶数时，上式才成立．这表明，不管是否考虑时间反演对称性，D 及 D^* 必是偶数维的，因此，能级的简并度就是偶的．

§5.7 空间及时间的平移

我们已经知道，若体系的哈密顿具有空间平移不变性，则动量 $\boldsymbol{p}$ 是守恒的；若哈密顿具有转动不变性，则导致角动量守恒；时间平移不变性的体系是能量守恒的；空间反演不变性导致宇称守恒，等等．可见，体系的对称性总与物理量的守恒相关，因此，有必要把所研究体系的全部对称性找出来．在这里仅以空间及时间的平移对称性来说明所对应的物理量的守恒．

空间平移 所研究的物理系统的波函数是 $\psi(\boldsymbol{r})$．令该系统平移一个矢量 $\boldsymbol{\rho}$，那么，波函数就由 $\psi(\boldsymbol{r})$ 变为 $\psi(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{\rho})$．若以 $P_{\boldsymbol{\rho}}$ 表示作用于函数上的平移算符，那么，

$$P_{\boldsymbol{\rho}}\psi(\boldsymbol{r}) = \psi(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{\rho}) \qquad (5.7-1)$$

先假设 $\boldsymbol{\rho}$ 是沿 x 方向的位移，于是，

$$P_{\boldsymbol{\rho}}\psi(\boldsymbol{r}) = \psi(x-\rho, y, z) = \psi(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{\rho})$$

将 $\psi(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{\rho})$ 按泰勒级数展开：

$$\psi(x-\rho,y,z)=\left\{1-\rho\frac{\partial}{\partial x}+\frac{\rho^2}{2!}+\frac{\partial^2}{\partial x^2}\cdots\right\}\psi(x,y,z)$$

$$=\exp(-\rho\frac{\partial}{\partial x})\psi(x,y,z) \qquad (5.7-2)$$

上式最后一步利用了公式

$$e^x=1+x+\frac{x^2}{2!}+\cdots+\frac{x^n}{n!}+\cdots$$

将结果推广到任意的一般位移 $\boldsymbol{\rho}$，则有

$$\psi(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{\rho})=\exp(-\boldsymbol{\rho}\cdot\nabla)\psi(\boldsymbol{r})$$

$$=\exp(-\frac{i}{\hbar}\boldsymbol{\rho}\cdot\boldsymbol{p})\psi(\boldsymbol{r}) \qquad (5.7-3)$$

式中 $\boldsymbol{p}=-i\hbar\nabla$ 是系统的动量算符. 将上式与式(5.7-1)相比，即得到空间平移算符 $P_{\boldsymbol{\rho}}$的具体形式是

$$P_{\boldsymbol{\rho}}=\exp(-\frac{i}{\hbar}\boldsymbol{\rho}\cdot\boldsymbol{p}) \qquad (5.7-4)$$

由于 $\boldsymbol{\rho}$ 是实数，$\boldsymbol{p}$ 是厄米算符，所以 $P_{\boldsymbol{\rho}}$是一个幺正算符.

波函数 $\psi(\boldsymbol{r})$满足含时的薛定谔方程

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi(\boldsymbol{r})=\hat{H}\psi(\boldsymbol{r})$$

考虑到 $P_{\boldsymbol{\rho}}\frac{\partial}{\partial t}P_{\boldsymbol{\rho}}^{-1}=\frac{\partial}{\partial t}$，以 $P_{\boldsymbol{\rho}}$作用于上式两边后，便得到

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}P_{\boldsymbol{\rho}}\psi(\boldsymbol{r})=P_{\boldsymbol{\rho}}\hat{H}\psi(\boldsymbol{r})$$

$$=P_{\boldsymbol{\rho}}\hat{H}P_{\boldsymbol{\rho}}^{-1}P_{\boldsymbol{\rho}}\psi(\boldsymbol{r})$$

若体系的哈密顿在空间平移算符作用下不变，上式变成

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}[P_{\boldsymbol{\rho}}\psi(\boldsymbol{r})]=\hat{H}[P_{\boldsymbol{\rho}}\psi(\boldsymbol{r})] \qquad (5.7-5)$$

可见，当且仅当 $\hat{H}$ 在平移算符作用下不变时，$\psi(\boldsymbol{r})$与 $P_{\boldsymbol{\rho}}\psi(\boldsymbol{r})=$

$\psi(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{\rho})$才满足同一哈密顿 $\hat{H}$ 的含时薛定谔方程.

当体系具有空间平移不变性时,平移算符 $P_{\boldsymbol{\rho}}$与 $\hat{H}$ 对易,即

$$[P_{\boldsymbol{\rho}},\hat{H}]=0 \tag{5.7-6}$$

由式(5.7-4)知,当且仅当动量算符 $\boldsymbol{p}$ 与 $\hat{H}$ 对易(即$[\boldsymbol{p},\hat{H}]=0$)时,式(5.7-6)才能成立.而$[\boldsymbol{p},\hat{H}]=0$,表明体系的动量是个运动积分,即是个守恒量.

所有平移算符 $P_{\boldsymbol{\rho}}$的集合形成一个群,这个群称为**空间平移群**,这是个连续的阿贝尔群,其群乘是

$$P_{\boldsymbol{\rho}}P_{\boldsymbol{\delta}}=P_{\boldsymbol{\delta}}P_{\boldsymbol{\rho}}=P_{(\boldsymbol{\rho}+\boldsymbol{\delta})}$$

这是所考虑的物理体系的一个对称性群.凡属该群的体系,其动量必守恒.

例 1 自由粒子 自由粒子的哈密顿仅包括动能部分,即 $\hat{H}=-\dfrac{\hbar^2}{2m}\nabla^2=\dfrac{p^2}{2m}$,波函数的形式为 $\exp(\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r})$,$\boldsymbol{k}$ 是粒子的波矢,在任何平移算符 $P_{\boldsymbol{\rho}}$作用下 $\hat{H}$ 都不变,$\hat{H}$ 与 $\boldsymbol{p}$ 可对易,于是粒子的动量守恒($\boldsymbol{p}=\hbar\boldsymbol{k}$).$\exp[\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{\rho})]$同样是自由粒子的波函数.

例 2 氢原子 电子波函数的形式为 $R_{nl}(r)\mathrm{Y}_l^m(\theta,\varphi)$,哈密顿算符 $\hat{H}=-\dfrac{\hbar^2}{2m}\nabla^2-\dfrac{e^2}{r}$.若原来氢原子的核位于坐标原点,现在,对体系作一平移 $\boldsymbol{\rho}$,氢原子的核就不再位于坐标原点,于是波函数 $\psi(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{\rho})$不能再写成标准的形式了,所以这就不再是体系可能的态,在这种情况下,氢原子中电子的动量就不是守恒量.

时间平移 设 $\psi(\boldsymbol{r},t)$是体系的波函数,因为我们仅对时间变量感兴趣,故可记作 $\psi(t)$,以 P_τ 表示将波函数的时间变量 t 移动 $-\tau$ 的操作.于是

$$P_\tau\psi(t)=\psi(t-\tau) \tag{5.7-7}$$

将函数 $\psi(t-\tau)$在 t 点展成泰勒级数后得

$$P_\tau\psi(t)=\exp(-\tau\frac{\partial}{\partial t})\psi(t)$$

因此有

$$P_\tau=\exp(-\tau\frac{\partial}{\partial t}) \tag{5.7-8}$$

在量子力学中,能量算符 $\hat{H}=\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial t}$. 若 $\hat{H}$ 本身与时间无关,那么,$\hat{H}$ 在 P_τ 的作用下不变,所以 $(P_\tau,\hat{H})=0$,即系统能量是一个运动积分. 在这种情况下,$P_\tau\psi(t)=\psi(t-\tau)$仍是薛定谔方程的一个解,而且 P_τ 可以写成 $P_\tau=\exp(\mathrm{i}\tau\hat{H}/\hbar)$. 由于 τ 是实的,$\hat{H}$ 是厄米算符,所以 P_τ 是幺正算符. 所有时间平移算符的集合构成一个连续的阿贝尔群,它也是物理体系的对称性群. 如果体系在这个群的作用下不变,则体系的能量守恒. 例如,对于孤立的氢原子,不存在微扰时,它的哈密顿算符在所有时间平移作用下不变,所以,如果在某个时间间隔内原子处于某一特殊的状态,那么在所有的时间内,原子将继续保持这个状态,其总能量亦将不变. 当加入一个含时微扰后,体系的哈密顿不再具有时间平移不变性,原子就会从一个态跃迁到另一个态,原子的能量也不再是一个运动积分,即能量不再守恒了.

习　题

1. 试证明氢原子的哈密顿算符在 $SO(3)$群所有群元的作用下是不变的.

2. 若 $R,S,T,\cdots$是群 G 的元,在它们作用下物理系统不变. 与上述群元相应的函数变换算符与系统的哈密顿算符对易. 试证明,这些函数变换算符 $P_R,P_S,P_T,\cdots$形成一个群,这个群与群 G 同构.

3. 找出对称性群 C_{3v}及 C_{4v}的电偶极与磁偶极跃迁的选择定则.

4. 试用五个 d 轨道波函数($yz,zx,xy,x^2-y^2,2z^2-x^2-y^2$)形成点群 D_{4h}的表示,并约化这个表示;求出按点群 D_{4h}的不可约表示而变换的 d 轨道

波函数的对称化线性组合.

5. 晶体中一个氢原子位于对称性群 D_{4h}位置上,电子处于 $2p_x$ 本征态.电磁辐射的极化方向沿 x 轴方向,问可以存在跃迁到哪个 d 态的电偶极矩跃迁?

6. 考虑一个具有点群 O 对称性的系统,假设有一微扰,使其对称性下降为具有点群 a) T, b) D_2, c) C_4 的对称性.问属于点群 O 的不可约表示 E, T_1 及 T_2 的能级会如何分裂.

7. 原子中有一个处于 d 态的单价电子,这个原子是放在具有点群 O_h对称性的晶体场中,问这个 d 态电子的能级会不会分裂? 如何分裂?

第六章

空间群与晶体能带

§6.1 广义空间群

转动平移算符 $\{R|t\}$ 在直角坐标系中某点 P 的坐标为 (x_1,x_2,x_3)，其位矢由 $\boldsymbol{r}$ 表示．现有如下一个变换，使 P 点的坐标变成 (x_1',x_2',x_3')，相应地，其位矢变为 $\boldsymbol{r}'$．

$$\left.\begin{aligned} x_1' &= R_{11}x_1 + R_{12}x_2 + R_{13}x_3 + t_1 \\ x_2' &= R_{21}x_1 + R_{22}x_2 + R_{23}x_3 + t_2 \\ x_3' &= R_{31}x_1 + R_{32}x_2 + R_{33}x_3 + t_3 \end{aligned}\right\} \tag{6.1-1}$$

式中的 R_{ij} 是实数，t_i 也是实数，且与 R_{ij} 无关．如果我们要求经过上面的变换后，两点间距离的平方不变．即变换前两点的坐标为 (x_1,x_2,x_3) 及 (y_1,y_2,y_3)，则这两点距离的平方是：

$$d^2=(x_1-y_1)^2+(x_2-y_2)^2+(x_3-y_3)^2$$

经过式(6.1－1)的变换后，两点的坐标分别变成 (x_1',x_2',x_3') 及 (y_1',y_2',y_3')，且

$$\begin{aligned} y_1' &= R_{11}y_1 + R_{12}y_2 + R_{13}y_3 + t_1 \\ y_2' &= R_{21}y_1 + R_{22}y_2 + R_{23}y_3 + t_2 \\ y_3' &= R_{31}y_1 + R_{32}y_2 + R_{33}y_3 + t_3 \end{aligned}$$

这样，变换后两点间距离的平方不变的要求就可表示为

$$d'^2=(x'_1-y'_1)^2+(x'_2-y'_2)^2+(x'_3-y'_3)^2=d^2 \qquad (6.1-2)$$

这个要求对变换中的 R_{ij} 是有限制的.当所有的 $t_i=0$ 时,所描述的变换就是在第三章讲过的正交变换,R_{ij} 就是那里的转动算符 A 的各个分量.t_i 是平移矢量 $\boldsymbol{t}$ 在三个坐标轴上的分量.这样,满足 $d'^2=d^2$ 的由式(6.1-1)所描述的变换,就是由正交变换(包括正当的或非正当的转动)加上平移而组合成的等距离变换.这种变换可用符号 $\{R|\boldsymbol{t}\}$ 来标记.这样,式(6.1-1)就可表为

$$\{R|\boldsymbol{t}\}\boldsymbol{r}=R\boldsymbol{r}+\boldsymbol{t} \qquad (6.1-3)$$

其中 R 和 t 可看作矩阵

$$\boldsymbol{R}=\begin{bmatrix}R_{11} & R_{12} & R_{13}\\ R_{21} & R_{22} & R_{23}\\ R_{31} & R_{32} & R_{33}\end{bmatrix} \qquad \boldsymbol{t}=\begin{bmatrix}t_1\\ t_2\\ t_3\end{bmatrix}$$

我们称 $\{R|\boldsymbol{t}\}$ 为**转动平移算符**.式(6.1-3)表明,转动平移算符作用于位矢 $\boldsymbol{r}$ 上时,其作用是先将 $\boldsymbol{r}$ 绕过某点的轴转动 R,然后整体移动一段距离 $\boldsymbol{t}$,最后得到一个新的位矢 $\boldsymbol{r}'$.这时 $|\boldsymbol{r}'|\neq|\boldsymbol{r}|$.即 $\{R|\boldsymbol{t}\}$ 描述的变换不是一个保长变换,而且算符 $\{R|\boldsymbol{t}\}$ 不是个线性算符,即

$$\{R|\boldsymbol{t}\}(\boldsymbol{r}_1+\boldsymbol{r}_2)\neq\{R|\boldsymbol{t}\}\boldsymbol{r}_1+\{R|\boldsymbol{t}\}\boldsymbol{r}_2$$

根据式(6.1-3),$\{R|\boldsymbol{t}\}(\boldsymbol{r}_1+\boldsymbol{r}_2)=R\boldsymbol{r}_1+R\boldsymbol{r}_2+\boldsymbol{t}$

$$\begin{aligned}\{R|\boldsymbol{t}\}\boldsymbol{r}_1+\{R|\boldsymbol{t}\}\boldsymbol{r}_2&=R\boldsymbol{r}_1+\boldsymbol{t}+R\boldsymbol{r}_2+\boldsymbol{t}\\&=R\boldsymbol{r}_1+R\boldsymbol{r}_2+2\boldsymbol{t}\end{aligned}$$

广义空间群　具体研究转动平移算符 $\{R|\boldsymbol{t}\}$ 的性质,发现所有 $\{R|\boldsymbol{t}\}$ 的集合组成群,这个群就是**广义空间群**.

(1) 转动平移算符的单位元是 $\{E|0\}$.其中 E 是转动操作中的单位元,0 是零矢量,是平移操作中的单位元.这样 $\{E|\boldsymbol{t}\}$ 是纯平移操作,$\{R|0\}$ 是纯转动操作,$\{E|0\}$ 则为转动平移算符中的单

位元.

(2) 连续两个转动平移操作,仍是同类型的操作,即

$$\{R_1|t_1\}\{R_2|t_2\}=\{R_1R_2|R_1t_2+t_1\} \qquad (6.1-4)$$

证明: 根据式(6.1-3),有

$$\begin{aligned}\{R_1|t_1\}\{R_2|t_2\}r &= \{R_1|t_1\}(R_2r+t_2)\\ &= R_1(R_2r+t_2)+t_1\\ &= R_1R_2r+R_1t_2+t_1\\ &= \{R_1R_2|R_1t_2+t_1\}r\end{aligned}$$

故

$$\{R_1|t_1\}\{R_2|t_2\}=\{R_1R_2|R_1t_2+t_1\}$$

这表明转动平移算符满足封闭性的要求.

(3) 每个转动平移算符都有逆元存在,且左逆元与右逆元是相同的,都是$\{R|t\}^{-1}=\{R^{-1}|-R^{-1}t\}$ (6.1-5)

证明:设$\{R|t\}^{-1}=\{B|t'\}$

由式(6.1-4),有

$$\{R|t\}^{-1}\{R|t\}=\{B|t'\}\{R|t\}=\{BR|Bt+t'\}$$

由逆算符的定义:

$$\{R|t\}^{-1}\{R|t\}=\{E|0\}$$

上式右边为$\{BR|Bt+t'\}=\{E|0\}$,即

$$BR=E,\quad 所以\ B=R^{-1}$$
$$Bt+t'=0,\quad 所以\ t'=-Bt=-R^{-1}t$$

故

$$\{R|t\}^{-1}=\{R^{-1}|-R^{-1}t\}$$

同理从$\{R|t\}\{R|t\}^{-1}=\{E|0\}$及式(6.1-4)也得到

$$\{R|t\}^{-1}=\{R^{-1}|-R^{-1}t\}$$

这就证明了左逆元与右逆元相同.

(4) 转动平移算符满足乘法结合律,即

$$\{R_1|t_1\}[\{R_2|t_2\}\{R_3|t_3\}]=[\{R_1|t_1\}\{R_2|t_2\}]\{R_3|t_3\} \tag{6.1-6}$$

证明: 由式(6.1-4)得到上式的左边为

$$\{R_1|t_1\}\{R_2R_3|R_2t_3+t_2\}=\{R_1R_2R_3|R_1(R_2t_3+t_2)+t_1\}$$

右边为

$$\{R_1R_2|R_1t_2+t_1\}\{R_3|t_3\}=\{R_1R_2R_3|R_1R_2t_3+R_1t_2+t_1\}$$

上面两式的右端显然相等,从而证明了式(6.1-6).

由(1)到(4)可见,全部转动平移算符的集合满足群的四个条件,因此构成群,这个群称为广义空间群.这是一个无限阶的群.

广义空间群的子群 当平移矢量 $t=0$ 时,转动平移算符就成为一个纯转动算符$\{R|0\}$.由于纯转动算符具有封闭性:

$$\{R_1|0\}\{R_2|0\}=\{R_1R_2|0\}$$

因此,纯转动算符构成了广义空间群的一个子群,这个群就是前面讨论过的三维转动反演群 $O(3)$.

当$\{R|t\}$中的转动部分为单位元 E 时,转动平移算符就蜕变为纯平移算符$\{E|t\}$.由于纯平移算符也具有封闭性,因此也构成了广义空间群的子群,称为**平移群**.下面证明,平移群还是广义空间群的正规子群.

取广义空间群中的任意群元$\{R|t'\}$作平移群中任一群元$\{E|t\}$的共轭元,都有

$$\begin{aligned}\{R|t'\}^{-1}\{E|t\}\{R|t'\}&=\{R^{-1}|-R^{-1}t'\}\{ER|Et'+t\}\\&=\{R^{-1}R|R^{-1}(t'+t)-R^{-1}t\}=\{E|R^{-1}t\}\end{aligned}$$

$\{E|R^{-1}t\}$仍为一平移算符,于是得证.

纯平移算符也是一个非线性算符.即

$$\{E|\boldsymbol{t}\}\{\boldsymbol{r}_1+\boldsymbol{r}_2\}\neq\{E|\boldsymbol{t}\}\boldsymbol{r}_1+\{E|\boldsymbol{t}\}\boldsymbol{r}_2$$

但若以 $\boldsymbol{\rho}$ 表示两位矢的距离,即 $\boldsymbol{\rho}\equiv\boldsymbol{r}_1-\boldsymbol{r}_2$,则有

$$\{E|\boldsymbol{t}\}\boldsymbol{\rho}=\boldsymbol{\rho}+\boldsymbol{t}$$

亦即

$$\{E|\boldsymbol{t}\}(\boldsymbol{r}_1-\boldsymbol{r}_2)=(\boldsymbol{r}_1-\boldsymbol{r}_2)+\boldsymbol{t}\neq\{E|\boldsymbol{t}\}\boldsymbol{r}_1-\{E|\boldsymbol{t}\}\boldsymbol{r}_2$$

函数变换算符 $P_{\{R|t\}}$　与定义函数变换算符 P_R 相似,可以定义与转动平移算符相应的函数变换算符 $P_{\{R|t\}}$为

$$P_{\{R|t\}}\psi(\boldsymbol{r})=\psi(\{R|\boldsymbol{t}\}^{-1}\boldsymbol{r})\qquad(6.1-7)$$

其中　$\{R|\boldsymbol{t}\}\boldsymbol{r}=\boldsymbol{r}'$

由上面的定义可以看出,对应于每一个算符$\{R|\boldsymbol{t}\}$,必然有一个而且仅有一个函数变换算符 $P_{\{R|t\}}$与之对应,这样,对于广义空间群的每一个群元$\{R|\boldsymbol{t}\}$,$\{S|\boldsymbol{t}\}$,$\{\boldsymbol{T}|\boldsymbol{t}\}$,…必然存在一算符的集合 $P_{\{R|t\}}$、$P_{\{S|t\}}$、$P_{\{T|t\}}$、…而且这个集合构成一个与广义空间群同构的群.

下面具体写出函数变换算符对平面波函数作用的结果.平面波 $\psi_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r})=\mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}}$

$$\begin{aligned}P_{\{R|t\}}\psi_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r})&=\psi_{\boldsymbol{k}}[\{R|\boldsymbol{t}\}^{-1}\boldsymbol{r}]=\mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot[\{R|\boldsymbol{t}\}^{-1}\boldsymbol{r}]}\\&=\mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot(R^{-1}\boldsymbol{r}-R^{-1}\boldsymbol{t})}=\mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot R^{-1}(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{t})}\end{aligned}$$

由于纯转动算符 R 是幺正算符,$R^{\dagger}=R^{-1}$,且

$$(R\boldsymbol{X},\boldsymbol{Y})=R^{\dagger}(\boldsymbol{X},\boldsymbol{Y})=(\boldsymbol{X},R^{\dagger}\boldsymbol{Y})$$

因此

$$\boldsymbol{k}\cdot R^{-1}(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{t})=\boldsymbol{k}\cdot R^{\dagger}(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{t})=R\boldsymbol{k}\cdot(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{t})\qquad(6.1-8)$$

这样

$$
\begin{aligned}
P_{\{R|t\}}\psi_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r}) &= \mathrm{e}^{\mathrm{i}R\boldsymbol{k}\cdot(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{t})} \\
&= \mathrm{e}^{\mathrm{i}R\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}}\mathrm{e}^{-\mathrm{i}R\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{t}} \\
&= \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\boldsymbol{k}'\cdot\boldsymbol{t}}\psi_{\boldsymbol{k}'}(\boldsymbol{r})
\end{aligned} \tag{6.1-9}
$$

其中 $\boldsymbol{k}' = R\boldsymbol{k}$.

§6.2 晶体空间群

晶体是由原子、分子或离子规则排列而成的，其内部结构可以概括为是由一些相同的点子在空间有规则地作周期性的排列. 这些点子称为**格点**，格点的总和称作**点阵**，通过格点可以作许多平行的直线族而使点阵成为网格，称为**晶格**. 可见，晶体内部结构的基本特征就是晶格的周期性，也就是平移不变性，晶格最小的周期单元称为晶格的**原胞**. 当以任意格点为坐标原点，沿原胞的三个边作出三个基本矢量 $\boldsymbol{a}_1$、$\boldsymbol{a}_2$、$\boldsymbol{a}_3$ 时，点阵中格点的位置就由格矢 $\boldsymbol{R}_n$ 所确定. 格矢 $\boldsymbol{R}_n = n_1\boldsymbol{a}_1 + n_2\boldsymbol{a}_2 + n_3\boldsymbol{a}_3$，其中 n_1、n_2 及 n_3 是正、负整数或零. 而 $n_1\boldsymbol{a}_1 + n_2\boldsymbol{a}_2 + n_3\boldsymbol{a}_3$ 常称为晶体的**布拉维格**.

晶体除了平移对称性外，还存在转动对称性. 结晶学上的**单胞**，就反映了晶体的这种对称性. 因此，要完全描述晶体的对称性，就需要用转动平移算符. 而且，转动平移算符不仅要满足式(6.1-2)的要求，还要使其转动部分与平移部分相容. 所以，其中的转动及平移必然要受到更多的限制. 由满足上述要求的转动平移算符组成的群，就称为**晶体空间群**，但常常简称为空间群.

§6.2.1 空　间　群

首先讨论描述晶体对称性的空间群群元的性质.

性质 1　若平移操作 $\{E|t\}$ 是晶体的对称操作，则其平移矢量只能是格矢，即 $\boldsymbol{t} = \boldsymbol{R}_n$. 这是由于只有移动一个格矢后，晶体才会

自身重合的缘故.

按定义$\{E|\boldsymbol{R}_n\}\boldsymbol{r}=\boldsymbol{r}+\boldsymbol{R}_n$

其中 $\boldsymbol{R}_n=n_1\boldsymbol{a}_1+n_2\boldsymbol{a}_2+n_3\boldsymbol{a}_3$

$$\{E|\boldsymbol{R}_m\}\boldsymbol{r}=\boldsymbol{r}+\boldsymbol{R}_m$$

其中 $\boldsymbol{R}_m=m_1\boldsymbol{a}_1+m_2\boldsymbol{a}_2+m_3\boldsymbol{a}_3$

于是,

$$\{E|\boldsymbol{R}_n\}\{E|\boldsymbol{R}_m\}=\{E|\boldsymbol{R}_n+\boldsymbol{R}_m\}=\{E|\boldsymbol{R}_{n+m}\}$$

其中 $\boldsymbol{R}_{n+m}=(n_1+m_1)\boldsymbol{a}_1+(n_2+m_2)\boldsymbol{a}_2+(n_3+m_3)\boldsymbol{a}_3=\boldsymbol{R}_{m+n}$ 仍是一个格矢.这表明纯平移算符连续作用的结果是平移矢量的叠加.

现考虑三个格矢 $\boldsymbol{R}_1=\boldsymbol{a}_1,\boldsymbol{R}_2=\boldsymbol{a}_2,\boldsymbol{R}_3=\boldsymbol{a}_3$,相应的平移算符为$\{E|\boldsymbol{R}_1\},\{E|\boldsymbol{R}_2\},\{E|\boldsymbol{R}_3\}$.根据式(6.1-4),当 $R=E$ 时,有

$$\begin{aligned}\{E|l_1\boldsymbol{a}_1\}&=\{E|\boldsymbol{a}_1\}\{E|\boldsymbol{a}_1\}\cdots\{E|\boldsymbol{a}_1\}\\&=\{E|\boldsymbol{a}_1\}^{l_1}=\{E|\boldsymbol{R}_1\}^{l_1}\end{aligned}$$

同理

$$\{E|l_2\boldsymbol{a}_2\}=\{E|\boldsymbol{a}_2\}^{l_2}=\{E|\boldsymbol{R}_2\}^{l_2}$$

$$\{E|l_3\boldsymbol{a}_3\}=\{E|\boldsymbol{a}_3\}^{l_3}=\{E|\boldsymbol{R}_3\}^{l_3}$$

因此,

$$\begin{aligned}\{E|\boldsymbol{R}_l\}&=\{E|l_1\boldsymbol{a}_1+l_2\boldsymbol{a}_2+l_3\boldsymbol{a}_3\}\\&=\{E|\boldsymbol{a}_1\}^{l_1}\{E|\boldsymbol{a}_2\}^{l_2}\{E|\boldsymbol{a}_3\}^{l_3}\end{aligned}\tag{6.2-1}$$

性质 2 若 R 是晶体空间群某群元的转动算符,$\boldsymbol{R}_n$ 是格矢,则 $R\boldsymbol{R}_n$ 亦必然是格矢.

证明: 取晶体空间群中的任一群元$\{R|\boldsymbol{t}\}$作$\{E|\boldsymbol{R}_n\}$的共轭元,则

$$\{R|\boldsymbol{t}\}\{E|\boldsymbol{R}_n\}\{R|\boldsymbol{t}\}^{-1}=\{R|\boldsymbol{t}\}\{ER^{-1}|E(-R^{-1}\boldsymbol{t})+\boldsymbol{R}_n\}$$

$$=\{RR^{-1}|R(-R^{-1}\boldsymbol{t}+R_n)+\boldsymbol{t}\}=\{E|R\boldsymbol{R}_n\}$$

$\{E|R\boldsymbol{R}_n\}$是一个纯平移操作,根据**性质 1** 的要求,平移矢量必须是格矢,即

$$R\boldsymbol{R}_n = \boldsymbol{R}_m \qquad (6.2-2)$$

性质 3　晶体空间群的任一群元$\{R|\boldsymbol{t}\}$中,若转动部分 $R = c_n$,则

(1)　转轴必在格矢方向,当 $n>1$ 时,该转轴必与某格矢垂直;

(2)　转动的角度只能是 $\theta = \dfrac{2\pi}{n}$,其中 $n = 1$、2、3、4、6.

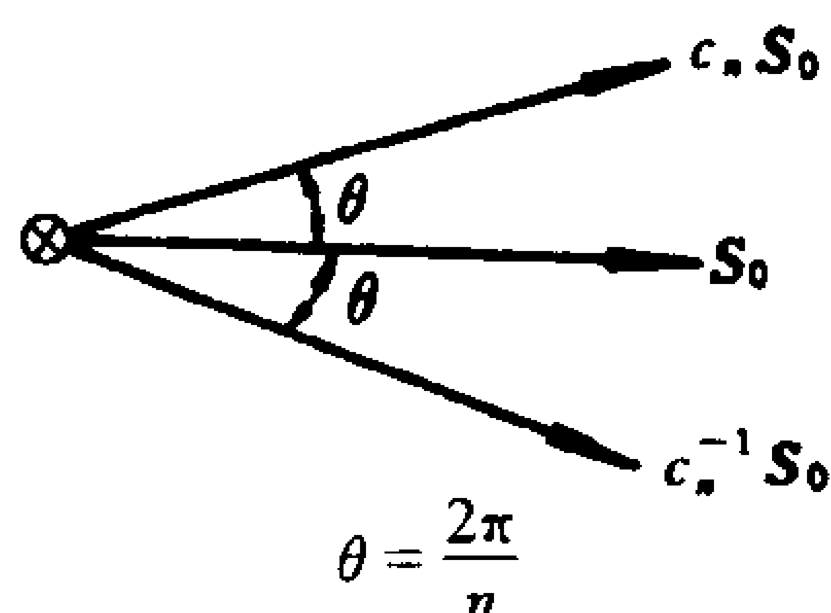
证明:　设转动 $R = c_n$ 的转轴是$\overrightarrow{OA}$(O 是位于某格点上的坐标原点),过 O 点作某格点 P 的位矢 $\boldsymbol{T}_1$. R 作用于 $\boldsymbol{T}_1$ 有 $R\boldsymbol{T}_1 = \boldsymbol{T}_2$,又 $R\boldsymbol{T}_2 = \boldsymbol{T}_3, \cdots$. $\boldsymbol{T}_1$ 是格矢,所以,$\boldsymbol{T}_2$、$\boldsymbol{T}_3$ 亦为格矢,它们的方向不同,但长度却相等.由此得

(1) n 必须取整数.因为,R 作用于 $\boldsymbol{T}_1$ n 次后,所得到的格矢必须与 $\boldsymbol{T}_1$ 重合,否则,用 R 作用于 $\boldsymbol{T}_1$ 无限多次后,将会产生无数多个与格矢 $\boldsymbol{T}_1$ 等长而方向各异的格矢,这是不符合晶体的情况的.因此,必有 $R^n = E$,n 是某一整数.

(2) 格矢 $\boldsymbol{T}_1$、$\boldsymbol{T}_2$、$\boldsymbol{T}_3$、…之和必为格矢.这个格矢的方向就在$\overrightarrow{OA}$的方向上,所以,c_n 的转轴在格矢方向.

(3) 若 $n>1$,则有 $\boldsymbol{T}_1 - \boldsymbol{T}_2, \boldsymbol{T}_2 - \boldsymbol{T}_3 \cdots$等也必为格矢.但这些格矢是与$\overrightarrow{OA}$垂直的,因此,$c_n$ 的转轴与某些格矢垂直.

(4) 在转轴垂直的方向上,取一最短的格矢 $\boldsymbol{S}_0$(如图 6.1),分别用 c_n 及 c_n^{-1} 作用于 $\boldsymbol{S}_0$,得到两个不同的格矢,这两个格矢之和



$\theta = \dfrac{2\pi}{n}$

⊗代表垂直于纸面的轴

图 6.1

$$S = c_n S_0 + c_n^{-1} S_0 = 2\cos\frac{2\pi}{n} S_0$$

S 是一个与 S_0 同向的格矢，由于 S_0 是该方向上最短的格矢，所以，格矢 S 必为 S_0 的整数倍，即

$$2\cos\frac{2\pi}{n} = \text{整数} \tag{6.2-3}$$

又由于 $\cos\frac{2\pi}{n}$ 只能取(−1,1)之间的值，所以，式(6.2−3)右边的整数只能取 0, ±1, ±2，由此得出，n 只能取 1、2、3、4、6 这五个值，相应于转动角取 360°、180°、120°、90°、60°及其整数倍(即加上 300°、270°及 240°三个角度).

至此性质 3 证毕.

性质 4 晶体空间群的群元中，转动部分相同的两个群元 $\{R|t_1(R)\}$ 及 $\{R|t_2(R)\}$ 的平移矢量满足

$$t_1(R) - t_2(R) = \text{格矢} \tag{6.2-4}$$

证明： 取 $\{R|t_2(R)\}$ 的逆元与 $\{R|t_1(R)\}$ 作乘积，即

$$\{R|t_1(R)\}\{R|t_2(R)\}^{-1} = \{R|t_1(R)\}\{R^{-1}|-R^{-1}t_2(R)\}$$
$$= \{RR^{-1}|-RR^{-1}t_2(R) + t_1(R)\}$$
$$= \{E|-t_2(R) + t_1(R)\}$$

是一个纯平移算符，根据**性质 1**，其平移部分必为格矢，即

$$t_1(R) - t_2(R) = \text{格矢}$$

性质 5 在晶体空间群群元 $\{R|t\}$ 中，平移部分只有两种可能，即

(1) $$t = R_m = \text{格矢} \tag{6.2-5}$$

(2) $$t = R_m + L\frac{R_0}{n} \tag{6.2-6}$$

式中 $\boldsymbol{R}_0$ 是转轴方向上的单位格矢，L 是整数，n 是转动 R 的阶（即 $R^n=E$）.

证明： 将晶体空间群中的任一群元 $\{R|\boldsymbol{t}\}$ 中的平移矢量写成

$$\boldsymbol{t}=\boldsymbol{R}_m+\boldsymbol{V}=\boldsymbol{R}_m+\boldsymbol{V}_o+\boldsymbol{V}_p \tag{6.2-7}$$

式中的 $\boldsymbol{R}_m$ 是格矢，$\boldsymbol{V}$ 是小于该方向上一个单位格矢的矢量，$\boldsymbol{V}_o$及 $\boldsymbol{V}_p$分别是矢量 $\boldsymbol{V}$ 在垂直于转轴方向及平行于转轴方向上的分量.这样，

$$R\boldsymbol{V}_p=\boldsymbol{V}_p \tag{6.2-8}$$

已知　$R^n=E$，故 $R^{-1}=R^{n-1}$，根据(6.1-4)式有

$$\begin{aligned}\{R|\boldsymbol{R}_m+\boldsymbol{V}_o+\boldsymbol{V}_p\}^2&=\{R^2|(R+E)(\boldsymbol{R}_m+\boldsymbol{V}_o+\boldsymbol{V}_p)\}\\&=\{R^2|(R+E)(\boldsymbol{R}_m+\boldsymbol{V}_o)+2\boldsymbol{V}_p\}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\{R|\boldsymbol{R}_m+\boldsymbol{V}_o+\boldsymbol{V}_p\}^3&=\{R^3|R[(R+E)(\boldsymbol{R}_m+\boldsymbol{V}_o)+2\boldsymbol{V}_p]+\boldsymbol{R}_m+\boldsymbol{V}_o+\boldsymbol{V}_p\}\\&=\{R^3|(R^2+R+E)(\boldsymbol{R}_m+\boldsymbol{V}_o)+3\boldsymbol{V}_p\}\end{aligned}$$

……

利用数学归纳法得

$$\begin{aligned}&\{R|\boldsymbol{R}_m+\boldsymbol{V}_o+\boldsymbol{V}_p\}^{n-1}\\&\quad=\{R^{n-1}|(R^{n-2}+R^{n-3}+\cdots+R+E)(\boldsymbol{R}_m+\boldsymbol{V}_o)+(n-1)\boldsymbol{V}_p\}\\&\quad=\{R^{-1}|(R^{n-2}+R^{n-3}+\cdots+R+E)(\boldsymbol{R}_m+\boldsymbol{V}_o)+(n-1)\boldsymbol{V}_p\}\end{aligned}$$

根据式(6.1-5)有

$$\begin{aligned}\{R|\boldsymbol{R}_m+\boldsymbol{V}_o+\boldsymbol{V}_p\}^{-1}&=\{R^{-1}|-R^{-1}(\boldsymbol{R}_m+\boldsymbol{V}_o+\boldsymbol{V}_p)\}\\&=\{R^{-1}|-R^{n-1}(\boldsymbol{R}_m+\boldsymbol{V}_o)-\boldsymbol{V}_p\}\end{aligned}$$

从上面的计算知，$\{R|\boldsymbol{R}_m+\boldsymbol{V}_o+\boldsymbol{V}_p\}^{n-1}$及$\{R|\boldsymbol{R}_m+\boldsymbol{V}_o+\boldsymbol{V}_p\}^{-1}$是两个转动部分相同的晶体空间群的群元，根据**性质 4**，其平移部分之差为格矢，即

$$[(R^{n-2}+R^{n-3}+\cdots+R+E)(\boldsymbol{R}_m+\boldsymbol{V}_o)+(n-1)\boldsymbol{V}_p]$$
$$-[-R^{n-1}(\boldsymbol{R}_m+\boldsymbol{V}_o)-\boldsymbol{V}_p]=\boldsymbol{R}_n$$

整理后得

$$(R^{n-1}+R^{n-2}+\cdots+R+E)(\boldsymbol{R}_m+\boldsymbol{V}_o)+n\boldsymbol{V}_p=\boldsymbol{R}_n$$

令 $\delta=R^{n-1}+R^{n-2}+\cdots+R+E$,于是上式变成

$$\delta(\boldsymbol{R}_m+\boldsymbol{V}_o)+n\boldsymbol{V}_p=\boldsymbol{R}_n \qquad (6.2-9)$$

由于 $R^n=E$,故有 $R\delta=\delta$.

(1) 若 $R\neq E$,则上式成立的条件为 $\delta=0$. 由式(6.2-9)得

$$n\boldsymbol{V}_p=\boldsymbol{R}_n$$

若格矢 $\boldsymbol{R}_n=0$,则 $\boldsymbol{V}_p=0$, $\{R|\boldsymbol{t}\}=\{R|\boldsymbol{R}_m+\boldsymbol{V}_o\}$.

若格矢 $\boldsymbol{R}_n\neq 0$,则 $\boldsymbol{V}_p=\frac{\boldsymbol{R}_n}{n}$, $\boldsymbol{R}_n$ 必然在转轴方向,这时

$$\{R|\boldsymbol{t}\}=\{R|\boldsymbol{R}_m+\frac{\boldsymbol{R}_n}{n}+\boldsymbol{V}_o\}$$

令 $\boldsymbol{R}_0$ 是转轴方向的基本格矢,则 $\boldsymbol{R}_n=L\boldsymbol{R}_0$,得

$$\{R|\boldsymbol{t}\}=\{R|\boldsymbol{R}_m+L\frac{\boldsymbol{R}_0}{n}+\boldsymbol{V}_o\}$$

下面将证明,通过坐标变换,可将转动平移算符中与转轴垂直的那部分平移 $\boldsymbol{V}_o$去掉[13].这样就得到了$\{R|\boldsymbol{t}\}$中 $\boldsymbol{t}$ 的两种可能表示

$$\{R|\boldsymbol{t}\}=\{R|\boldsymbol{R}_m\},\quad \boldsymbol{t}=\boldsymbol{R}_m,$$
$$\{R|\boldsymbol{t}\}=\left\{R|\boldsymbol{R}_m+L\frac{\boldsymbol{R}_0}{n}\right\},\quad \boldsymbol{t}=\boldsymbol{R}_m+L\frac{\boldsymbol{R}_0}{n}.$$

(2) 若 $R=E$, $R\delta=\delta$ 成立,对 δ 没有限制,但这时$\{R|\boldsymbol{t}\}$是纯平移算符,其平移部分只能是格矢,于是有

$$\boldsymbol{t}=\boldsymbol{R}_m+\boldsymbol{V}_o+\boldsymbol{V}_p=\boldsymbol{R}_n,\quad \boldsymbol{V}_o+\boldsymbol{V}_p=0,$$

这样，

$$\{R|\boldsymbol{t}\}=\{R|\boldsymbol{R}_m\}.$$

下面证明 $\{R|\boldsymbol{R}_m+\boldsymbol{V}_o+\boldsymbol{V}_p\}\xrightarrow{\text{坐标变换}}\{R|\boldsymbol{R}_m+\boldsymbol{V}_p\}$，如图6.2，设坐标原点 O_1 位于转轴上，P 点在这个坐标系中的位矢是 $\boldsymbol{r}$. 当 $\{R|\boldsymbol{t}\}$ 作用于 $\boldsymbol{r}$ 上时，P 点就变换到 P' 点，位矢由 $\boldsymbol{r}'$ 表示，即 $\boldsymbol{r}'=\{R|\boldsymbol{t}\}\boldsymbol{r}$. 另有一坐标系 $O_2x_2y_2z_2$，其原点 O_2 与 O_1 相距为 $\boldsymbol{b}$. P 及 P' 点在这个坐标系中的位矢分别为 $\boldsymbol{S}$ 及 $\boldsymbol{S}'$. 由图6.2得

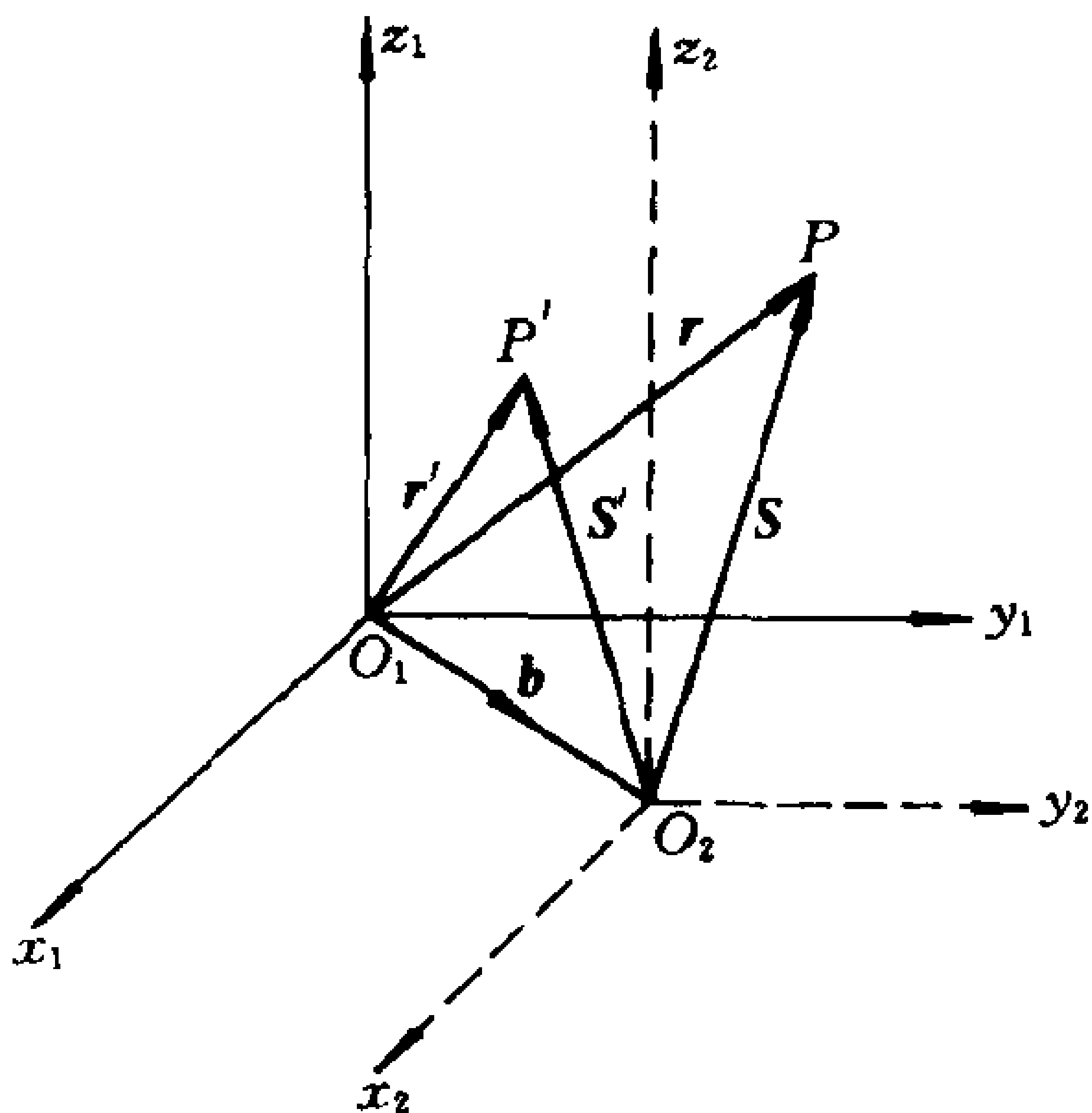


图 6.2

$$\boldsymbol{r}=\boldsymbol{S}+\boldsymbol{b}\qquad \boldsymbol{r}'=\boldsymbol{S}'+\boldsymbol{b}\qquad (6.2-10)$$

由 $\boldsymbol{r}'=\{R|\boldsymbol{t}\}\boldsymbol{r}$ 及式(6.2-10)得

$$\boldsymbol{S}'+\boldsymbol{b}=\{R|\boldsymbol{t}\}(\boldsymbol{S}+\boldsymbol{b})=R\boldsymbol{S}+R\boldsymbol{b}+\boldsymbol{t}$$

当 $\boldsymbol{t}=\boldsymbol{V}_p+\boldsymbol{V}_o$ 时，

$$\boldsymbol{S}'=R\boldsymbol{S}+(R-E)\boldsymbol{b}+\boldsymbol{V}_p+\boldsymbol{V}_o$$

若选取 $(R-E)\boldsymbol{b}=-\boldsymbol{V}_o$，则

$$\boldsymbol{S}'=R\boldsymbol{S}+\boldsymbol{V}_p=\{R|\boldsymbol{V}_p\}\boldsymbol{S}$$

当 $\boldsymbol{t}=\boldsymbol{R}_m+\boldsymbol{V}_p+\boldsymbol{V}_o$ 时，有

$$\boldsymbol{S}'=R\boldsymbol{S}+\boldsymbol{R}_m+\boldsymbol{V}_p=\{R|\boldsymbol{R}_m+\boldsymbol{V}_p\}\boldsymbol{S}$$

这样就证明了,在坐标系 $O_1x_1y_1z_1$ 中的转动平移算符 $\{R|\boldsymbol{R}_m+\boldsymbol{V}_p+\boldsymbol{V}_o\}$ 在坐标系 $O_2x_2y_2z_2$ 中则为 $\{R|\boldsymbol{R}_m+\boldsymbol{V}_p\}$,其中,垂直于转轴方向的非格矢平移不出现了.

由于晶体空间群群元中的平移部分可分为两种类型,故可将空间群分成两大类.

(1) **简单空间群**:群中的各元都是 $\{R|\boldsymbol{R}_m\}$ 这种类型的算符.

(2) **非简单空间群**:群中的元可以是如下两种类型的算符:$\{R|\boldsymbol{R}_m\}$ 及 $\{R|\boldsymbol{R}_m+L\frac{\boldsymbol{R}_0}{n}\}$.

由于简单空间群的群元都是 $\{R|\boldsymbol{R}_m\}$ 类型的,所以,每一个群元都可表示为纯平移与点群的纯转动算符的乘积,即

$$\{R|\boldsymbol{R}_m\}=\{E|\boldsymbol{R}_m\}\{R|0\} \qquad (6.2-11)$$

可见,简单空间群可由晶体的 32 个点群与相应的布拉维格组合而成,其数目不会太多,下面列表计算:

晶系	布拉维格	点群数	乘积
立方	3	5	15
四角	2	7	14
正交	4	3	12
单斜	2	3	6
三斜	1	2	2
三角	1	5	5
六角	1	7	7
总数	14	32	61

由于有些布拉维格同点群的配合不止一种,如底心正交布拉维格与 C_{3v} 的配合,二度轴可以与格子的高平行,也可以与高垂直而给出两种空间群.简单空间群实际有 73 个.

对于非简单空间群,群元中的平移部分可以是不到一个格矢的平移 $L\frac{\boldsymbol{R}_0}{n}$.转动平移操作 $\{R|L\frac{\boldsymbol{R}_0}{n}\}$,由于转动 R 可以是正当

转动，也可以是非正当转动，所以$\{R|L\frac{\boldsymbol{R}_0}{n}\}$可分成两种类型，其中一种是 R 为正当转动时，R 取 c_n 这种形式，$\{R|L\frac{\boldsymbol{R}_0}{n}\}$就称为 n 度螺旋，它表示绕轴每转动$\frac{2\pi}{n}$角度后，再沿该轴的方向平移$\frac{\boldsymbol{R}_0}{n}$的$L$倍（$L$ 是小于 n 的整数）. 晶体也只能有 1、2、3、4 和 6 度螺旋轴. 另一种就是当 R 为镜象 σ 时，它与非格矢平移组合成滑移反映. 一个滑移反映操作表示对某一平面作镜象后，再沿平行于该面的某方向平移$\frac{\boldsymbol{R}_0}{n}$，其中 $\boldsymbol{R}_0$ 是该方向上的周期矢量，n 为 2 或 4. 由于原点的选取不同，有时上述两者的平移方向与指定方向不符，但总可以选取适当的原点（原点可能不在格点上）使操作与上述定义一致.

由于有了不到一个格矢的平移，又出现了 157 个非简单空间群. 简单空间群及非简单空间群加在一起共有 230 个，这就是通常说的 230 个空间群[13][18].

§6.2.2 晶体空间群的结构

晶格平移群 在第 1 节已证明了由算符$\{E|\boldsymbol{t}\}$的集合组成的平移群是广义空间群的不变子群，同理可以证明由晶格平移算符$\{E|\boldsymbol{R}_l\}$的集合组成的晶格平移群 T 是晶体空间群 G 的不变子群.（以后将晶格平移群中的“晶格”及晶体空间群中的“晶体”略去而简称之为平移群及空间群.）其中 $\boldsymbol{R}_l$ 是格矢，即

$$\boldsymbol{R}_l = l_1\boldsymbol{a}_1 + l_2\boldsymbol{a}_2 + l_3\boldsymbol{a}_3 \qquad (6.2-12)$$

式中的 l_1、l_2 及 l_3 是包括零在内的所有实整数. 且

$$\{E|\boldsymbol{R}_l\} = \{E|\boldsymbol{a}_1\}^{l_1}\cdot\{E|\boldsymbol{a}_2\}^{l_2}\cdot\{E|\boldsymbol{a}_3\}^{l_3} \quad (6.2-13)$$

可以证明由算符$\{E|\boldsymbol{a}_i\}$及其幂生成的平移群 T_i（$i=1$、2、3）是平

移群 T 的不变子群. T_i 是个无限的阿贝尔群.根据直积群的定义

$$T = T_1 \otimes T_2 \otimes T_3 \tag{6.2-14}$$

所以 T 是一个无限的阿贝尔直积群.在引入了周期性边界条件后,平移群 T 就成为阶数很大的有限群,这样,第三、五章的理论马上就可应用于平移群 T.

周期性边界条件是设想在所研究的有限晶体边界之外,仍存在无限多个相同的晶体,各块晶体内的相应点处的物理性质相同,例如假设波函数

$$\psi(\boldsymbol{r}) = \psi(\boldsymbol{r} + \boldsymbol{R}_N) \tag{6.2-15}$$

式中 $\boldsymbol{R}_N = N_1\boldsymbol{a}_1 + N_2\boldsymbol{a}_2 + N_3\boldsymbol{a}_3$,$N_1$、$N_2$、$N_3$ 分别是晶体在 $\boldsymbol{a}_1$、$\boldsymbol{a}_2$、$\boldsymbol{a}_3$ 方向上的周期数(即原胞数).式(6.2-15)的假设亦可表为

$$P_{\{E|\boldsymbol{R}_N\}} = P_{\{E|0\}} \tag{6.2-16}$$

或

$$P_{\{E|N_i\boldsymbol{a}_i\}} = P_{\{E|0\}} \tag{6.2-17}$$

而

$$P_{\{E|N_i\boldsymbol{a}_i\}} = P_{\{E|\boldsymbol{a}_i\}}^{N_i}$$

于是,

$$\{E|\boldsymbol{a}_1\}^{N_1} = \{E|\boldsymbol{a}_2\}^{N_2} = \{E|\boldsymbol{a}_3\}^{N_3} = \{E|0\} \tag{6.2-18}$$

$\{E|0\}$是群 T_1、T_2、T_3 及 T 的单位元,故群 T_1、T_2 及 T_3 的阶分别是 N_1、N_2 及 N_3,而群 T 的阶则为 $N = N_1N_2N_3$.

平移群 T_i 及 T 的不可约表示都是一维的,它们的类及不可约表示的数分别为 N_i 及 N.

空间群 G 的点群 G_0 当空间群 G 所有群元的平移部分为零

时，算符$\{R|0\}$的集合构成的群就称为空间群 G 的点群G_0. 可见，点群 G_0 仅仅是一般算符$\{R|\boldsymbol{t}\}$的转动部分的集合而构成的群，所以，G_0 未必就是空间群 G 的子群. 如果 G_0 是空间群 G 的子群，那么，G 就是简单空间群，否则，就是非简单空间群. 根据半直积群的定义，简单空间群可表为平移群 T 与空间群的点群 G_0 的**半直积群**，即

$$G = T \wedge G_0 \tag{6.2-19}$$

非简单空间群却没有这种关系.

空间群的商群 将空间群 G 按平移群 T 的陪集分解得

$$G = T + \{R_2|\boldsymbol{\tau}_2\}T + \{R_3|\boldsymbol{\tau}_3\}T + \cdots + \{R_p|\boldsymbol{\tau}_p\}T \tag{6.2-20}$$

其中 $\boldsymbol{\tau}$ 可以是零矢量，陪集代表元$\{R_\sigma|\boldsymbol{\tau}_\sigma\}$可以不是唯一的. 因为，将一个任意的格矢平移算符加于陪集代表元上并不改变陪集中的元. 由式(6.2-20)看到，只要知道了空间群 G 关于平移群 T 的陪集代表元，空间群 G 也就确定了.

下面证明空间群的商群 G/T 与空间群的点群 G_0 同构. 商群 G/T 的群元是陪集$\{R_\sigma|\boldsymbol{\tau}_\sigma\}T$，$\{R_\sigma|\boldsymbol{\tau}_\sigma\}$是空间群 G 的群元. 显然，在陪集$\{R_\sigma|\boldsymbol{\tau}_\sigma\}T$ 中，所有的转动都是 R_σ，而群 G 中所有转动为 R_σ 的算符亦必包含在陪集$\{R_\sigma|\boldsymbol{\tau}_\sigma\}T$ 中. 因为群 G 中转动为 R_σ 的任意算符$\{R_\sigma|\boldsymbol{\tau}_\sigma\}$及$\{R_\sigma|\boldsymbol{\tau}'_\sigma\}$，平移部分只能相差一个格矢，所以，它们都可表示为$\{R_\sigma|\boldsymbol{\tau}_\sigma\}$与任一格矢平移算符$\{E|\boldsymbol{R}_m\}$的乘积，而$\{E|\boldsymbol{R}_m\}$是平移群 T 的算符，这表明，空间群 G 中具有转动为 R_σ 的群元都可表示为$\{R_\sigma|\boldsymbol{\tau}_\sigma\}T$ 的形式. 所以，商群 G/T 的元$\{R_\sigma|\boldsymbol{\tau}_\sigma\}T$ 与点群 G_0 的元 R_σ 有一一对应的关系，而且群元的乘积也一一对应，即 R_σ、R'_σ是两个转动算符的乘积，那么，陪集乘积$\{R_\sigma|\boldsymbol{\tau}_\sigma\}T\cdot\{R'_\sigma|\boldsymbol{\tau}'_\sigma\}T = \{R_\sigma R'_\sigma|R_\sigma\boldsymbol{\tau}'_\sigma + \boldsymbol{\tau}_\sigma\}T$ 是相应于$R_\sigma R'_\sigma$的陪集. 于是证明了群 G/T 与群 G_0 的同构关系.

由式(6.2-20)知，空间群 G 的阶 $g = iN$，其中 i 是陪集数，

亦是商群 G/T 的阶，N 是平移群 T 的阶. 上面已证明商群 G/T 与空间群的点群 G_0 同构. 若 G_0 的阶为 g_0，则 $i=g_0$，故空间群的阶为

$$g=g_0N \tag{6.2-21}$$

平移群 T 是所有空间群的不变子群，平移群 T 的任何子群 T_s 也必然是空间群 G 的子群，如果群 T 的子群 T_s 在群 G 中是不变子群，则群 T_s 亦必为群 T 的不变子群. 这样，就可以定义商群

$$T/T_s=T_s+\{E|\boldsymbol{R}_m\}T_s+\cdots$$

商群 G/T_s 则可表为

$$G/T_s=(G/T)\cdot(T/T_s) \tag{6.2-22}$$

商群 G/T_s 中的元有如下形式：

$$\{E|\boldsymbol{R}_m\}\cdot\{R_\sigma|\boldsymbol{\tau}_\sigma\}T_s$$

其中 $\{E|\boldsymbol{R}_m\}$ 是群 T 关于群 T_s 的陪集代表元，$\{R_\sigma|\boldsymbol{\tau}_\sigma\}$ 是群 G 关于群 T 的陪集代表元. 若群 T_s 在群 T 中的指数为 s，商群 G/T 与点群 G_0 同构，这样，商群 G/T_s 的阶就是 g_0s.

§6.2.3 晶体空间群实例

在这里将介绍氯化钠、金刚石、金红石及六角密积结构的空间群 O_h^5（$Fm3m$）、O_h^7（$Fd3m$）、D_{4h}^{14}（$P42/mnm$）及 D_{6h}^4（$P63/mmc$）. 前两个空间群属立方晶系，第三个属四方晶系. 最后一个属六角晶系. 氯化钠、金刚石及金红石的结构如图 6.3 中的(a)、(b)及(c)所示.

只要知道平移群 T 的生成元以及空间群 G 对于平移群 T 的陪集代表元，就可以确定空间群 G. 由于氯化钠及金刚石结构具有相同的布拉维格(面心立方格子)，所以，可将它们的空间群 O_h^5 及 O_h^7 放在一起讨论.

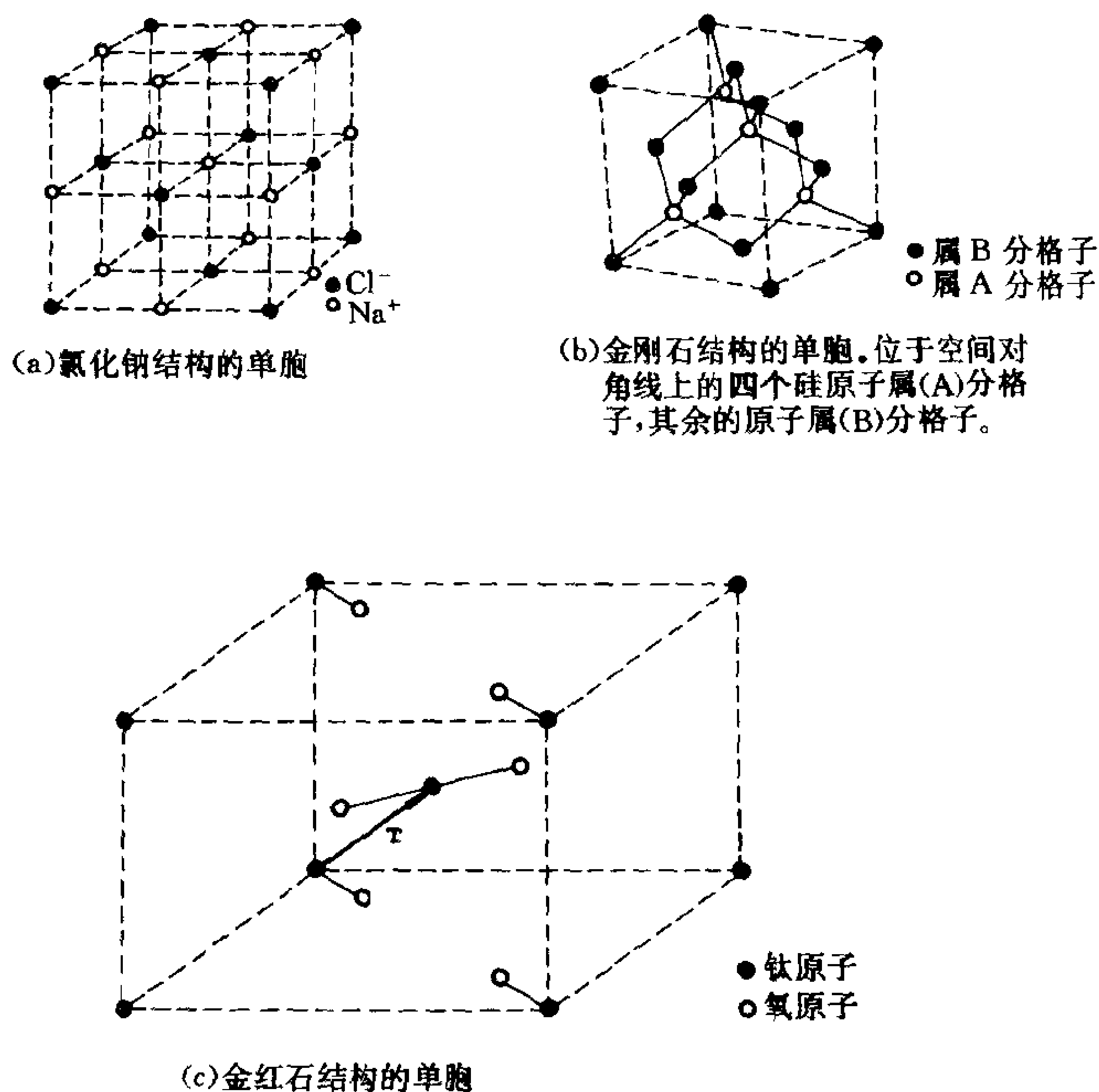


图 6.3 几种晶格的单胞

面心立方格子结晶学原胞(单胞)的三个基矢是 $\boldsymbol{t}_1=(1,0,0)a$、$\boldsymbol{t}_2=(0,1,0)a$ 及 $\boldsymbol{t}_3=(0,0,1)a$，其中 a 是单胞的边长. 固体物理学原胞的三个基矢 $\boldsymbol{a}_1=\left(\frac{1}{2},\frac{1}{2},0\right)a$、$\boldsymbol{a}_2=\left(\frac{1}{2},0,\frac{1}{2}\right)a$ 及 $\boldsymbol{a}_3=\left(0,\frac{1}{2},\frac{1}{2}\right)a$. 由 $\boldsymbol{a}_1$、$\boldsymbol{a}_2$、$\boldsymbol{a}_3$ 及它们的幂生成面心立方平移群 T_{f}.

氯化钠结构的群 O_{h}^5是简单空间群，将其按平移群 T_{f}作陪集分解，陪集代表元为：

$$\{E|0\},\{R_2|0\},\cdots,\{R_{48}|0\},$$

可见，在陪集分解中，没有非格矢平移出现，这样，陪集代表元本身

就构成了点群 O_h，即

$$O_h^5 = \{E|0\}T_f + \{R_2|0\}T_f + \cdots + \{R_{48}|0\}T_f \tag{6.2-23}$$

金刚石结构的空间群 O_h^7是个非简单空间群，在对平移群 T_f作陪集分解时，陪集代表元分成两类，一类是由与 O_h群的子群 T_d群同构的那二十四个转动所构成的陪集代表元．由于在这些操作的作用下，晶格原子只在各自的面心立方分格子中变换，不发生原子由一个分格子变换到另一个分格子中去的情况，所以，这些陪集代表元中没有非格矢平移出现．另一类是由点群 O_h余下的二十四个群元构成的陪集代表元，它们都有一个相同的非格矢平移

$$\boldsymbol{\tau}_1 = \frac{a}{4}(1,1,1) \tag{6.2-24}$$

这样，空间群 O_h^7对平移群 T_f的陪集分解就可以写成：

$$O_h^7 = \{E|0\}T_f + \cdots + \{R_{24}|0\}T_f + \{I|\boldsymbol{\tau}_1\}T_f + \cdots + \{R_{48}|\boldsymbol{\tau}_1\}T_f \tag{6.2-25}$$

其中第二类陪集代表元可看作是由每一个第一类陪集代表元左乘 $\{I|\boldsymbol{\tau}_1\}$而成．为具体起见，在表 6.1 列出了 O_h^7群关于平移群 T_f的四十八个陪集代表元及其对坐标的影响．表中的“**标准原点**”是指坐标原点选在两个原子联线的中点时的原点，对于这种原点，存在两个非格矢平移 $\boldsymbol{d}_1 = \frac{a}{8}(1,1,1)$及 $\boldsymbol{d}_2 = -\frac{a}{8}(1,1,1)$．

表 6.1　空间群 O_h^7的陪集代表元及对应的坐标变换[10][14]

序号	类	算符 L	$L^{-1}\boldsymbol{r}$（原点在格点）			$L^{-1}\boldsymbol{r}$（标准原点）		
1	E	$\{E\|0\}$	x	y	z	x	y	z
2	c_4^2 (c_2)	$\{c_{2z}\|0\}$	$\bar{x}$	$\bar{y}$	z	$\bar{x}-\frac{1}{4}a$	$\bar{y}-\frac{1}{4}a$	z

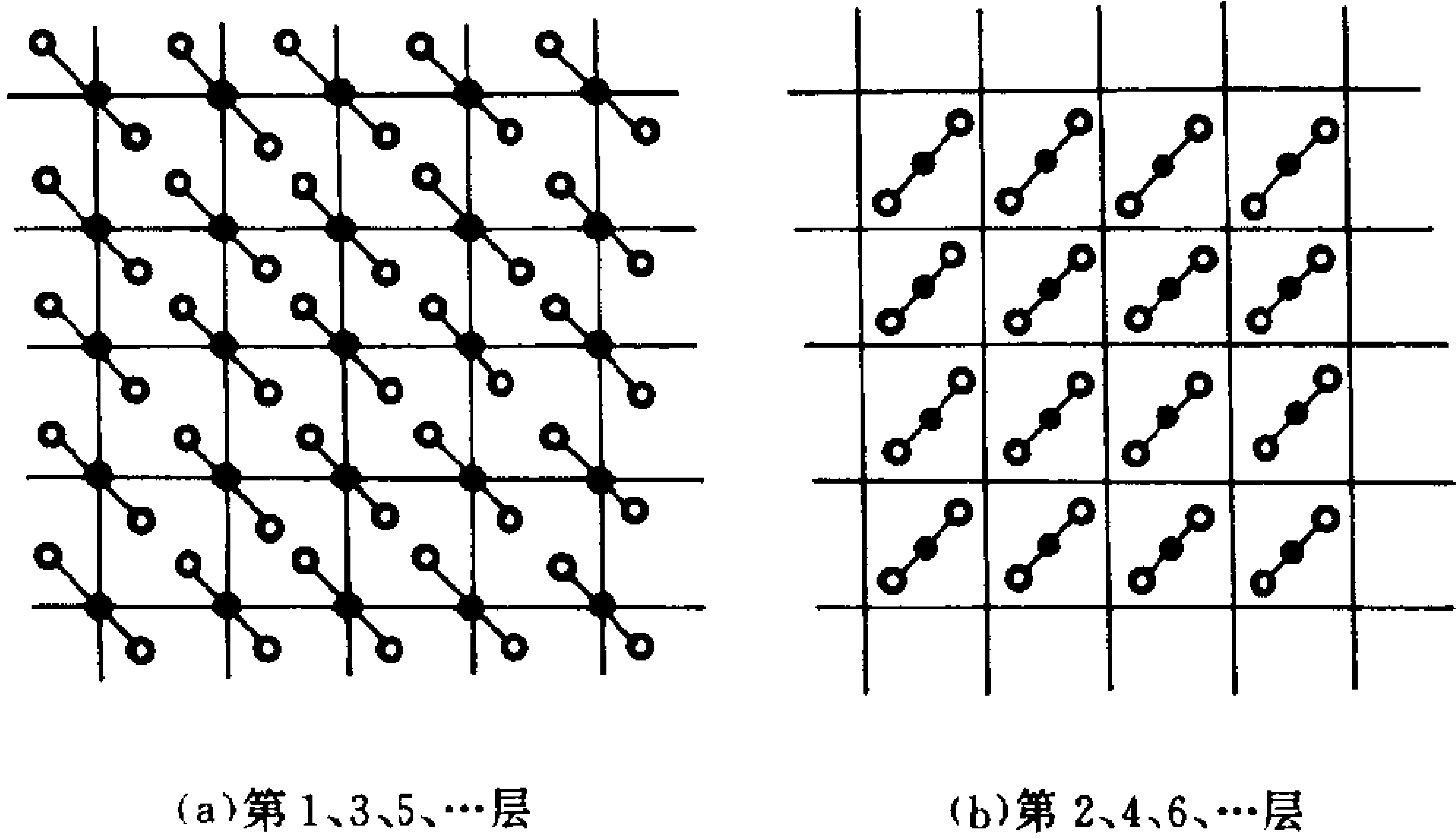
序号	类	算符 L	$L^{-1}\boldsymbol{r}$（原点在格点）			$L^{-1}\boldsymbol{r}$（标准原点）		
3		$\{c_{2x}\|0\}$	x	$\bar{y}$	$\bar{z}$	x	$\bar{y}-\frac{1}{4}a$	$\bar{z}-\frac{1}{4}a$
4		$\{c_{2y}\|0\}$	$\bar{x}$	y	$\bar{z}$	$\bar{x}-\frac{1}{4}a$	y	$\bar{z}-\frac{1}{4}a$
5	Ic_4	$\{Ic_{4z}^{-1}\|0\}$	y	$\bar{x}$	$\bar{z}$	y	$\bar{x}-\frac{1}{4}a$	$\bar{z}-\frac{1}{4}a$
6		$\{Ic_{4z}\|0\}$	$\bar{y}$	x	$\bar{z}$	$\bar{y}-\frac{1}{4}a$	x	$\bar{z}-\frac{1}{4}a$
7		$\{Ic_{4x}^{-1}\|0\}$	$\bar{x}$	z	$\bar{y}$	$\bar{x}-\frac{1}{4}a$	z	$\bar{y}-\frac{1}{4}a$
8		$\{Ic_{4x}\|0\}$	$\bar{x}$	$\bar{z}$	y	$\bar{x}-\frac{1}{4}a$	$\bar{z}-\frac{1}{4}a$	y
9		$\{Ic_{4y}^{-1}\|0\}$	$\bar{z}$	$\bar{y}$	x	$\bar{z}-\frac{1}{4}a$	$\bar{y}-\frac{1}{4}a$	x
10		$\{Ic_{4y}\|0\}$	z	$\bar{y}$	$\bar{x}$	z	$\bar{y}-\frac{1}{4}a$	$\bar{x}-\frac{1}{4}a$
11	Ic_2'	$\{Ic_{2xy}\|0\}$	$\bar{y}$	$\bar{x}$	z	$\bar{y}-\frac{1}{4}a$	$\bar{x}-\frac{1}{4}a$	z
12		$\{Ic_{2xz}\|0\}$	$\bar{z}$	y	$\bar{x}$	$\bar{z}-\frac{1}{4}a$	y	$\bar{x}-\frac{1}{4}a$
13		$\{Ic_{2yz}\|0\}$	x	$\bar{z}$	$\bar{y}$	x	$\bar{z}-\frac{1}{4}a$	$\bar{y}-\frac{1}{4}a$
14		$\{Ic_{2x\bar{y}}\|0\}$	y	x	z	y	x	z
15		$\{Ic_{2x\bar{z}}\|0\}$	z	y	x	z	y	x
16		$\{Ic_{2y\bar{z}}\|0\}$	x	z	y	x	z	y
17	c_3	$\{c_{3xyz}^{-1}\|0\}$	z	x	y	z	x	y
18		$\{c_{3xyz}\|0\}$	y	z	x	y	z	x
19		$\{c_{3x\bar{y}z}^{-1}\|0\}$	z	$\bar{x}$	$\bar{y}$	z	$\bar{x}-\frac{1}{4}a$	$\bar{y}-\frac{1}{4}a$
20		$\{c_{3x\bar{y}z}\|0\}$	$\bar{y}$	$\bar{z}$	x	$\bar{y}-\frac{1}{4}a$	$\bar{z}-\frac{1}{4}a$	x
21		$\{c_{3x\bar{y}\bar{z}}^{-1}\|0\}$	$\bar{z}$	$\bar{x}$	y	$\bar{z}-\frac{1}{4}a$	$\bar{x}-\frac{1}{4}a$	y
22		$\{c_{3x\bar{y}\bar{z}}\|0\}$	$\bar{y}$	z	$\bar{x}$	$\bar{y}-\frac{1}{4}a$	z	$\bar{x}-\frac{1}{4}a$
23		$\{c_{3xy\bar{z}}^{-1}\|0\}$	$\bar{z}$	x	$\bar{y}$	$\bar{z}-\frac{1}{4}a$	x	$\bar{y}-\frac{1}{4}a$
24		$\{c_{3xy\bar{z}}\|0\}$	y	$\bar{z}$	$\bar{x}$	y	$\bar{z}-\frac{1}{4}a$	$\bar{x}-\frac{1}{4}a$
25	I	$\{I\|\boldsymbol{\tau}_1\}$	$x+\frac{1}{4}a$	$\bar{y}+\frac{1}{4}a$	$\bar{z}+\frac{1}{4}a$	$\bar{x}$	$\bar{y}$	$\bar{z}$

续表

序号	类	算符 L	$L^{-1}\boldsymbol{r}$ (原点在格点)			$L^{-1}\boldsymbol{r}$ (标准原点)		
26	Ic_4^2 (Ic_2)	$\{Ic_{2z}\|\boldsymbol{\tau}_1\}$	$x+\frac{1}{4}a$	$y+\frac{1}{4}a$	$\bar{z}+\frac{1}{4}a$	$x+\frac{1}{4}a$	$y+\frac{1}{4}a$	$\bar{z}$
27		$\{Ic_{2x}\|\boldsymbol{\tau}_1\}$	$\bar{x}+\frac{1}{4}a$	$y+\frac{1}{4}a$	$z+\frac{1}{4}a$	$\bar{x}$	$y+\frac{1}{4}a$	$z+\frac{1}{4}a$
28		$\{Ic_{2y}\|\boldsymbol{\tau}_1\}$	$x+\frac{1}{4}a$	$\bar{y}+\frac{1}{4}a$	$z+\frac{1}{4}a$	$x+\frac{1}{4}a$	$\bar{y}$	$z+\frac{1}{4}a$
29	c_4	$\{c_{4z}^{-1}\|\boldsymbol{\tau}_1\}$	$\bar{y}+\frac{1}{4}a$	$x+\frac{1}{4}a$	$z+\frac{1}{4}a$	$\bar{y}$	$x+\frac{1}{4}a$	$z+\frac{1}{4}a$
30		$\{c_{4z}\|\boldsymbol{\tau}_1\}$	$y+\frac{1}{4}a$	$\bar{x}+\frac{1}{4}a$	$z+\frac{1}{4}a$	$y+\frac{1}{4}a$	$\bar{x}$	$z+\frac{1}{4}a$
31		$\{c_{4x}^{-1}\|\boldsymbol{\tau}_1\}$	$x+\frac{1}{4}a$	$\bar{z}+\frac{1}{4}a$	$y+\frac{1}{4}a$	$x+\frac{1}{4}a$	$\bar{z}$	$y+\frac{1}{4}a$
32		$\{c_{4x}\|\boldsymbol{\tau}_1\}$	$x+\frac{1}{4}a$	$z+\frac{1}{4}a$	$\bar{y}+\frac{1}{4}a$	$x+\frac{1}{4}a$	$z+\frac{1}{4}a$	$\bar{y}$
33		$\{c_{4y}^{-1}\|\boldsymbol{\tau}_1\}$	$z+\frac{1}{4}a$	$y+\frac{1}{4}a$	$\bar{x}+\frac{1}{4}a$	$z+\frac{1}{4}a$	$y+\frac{1}{4}a$	$\bar{x}$
34		$\{c_{4y}\|\boldsymbol{\tau}_1\}$	$\bar{z}+\frac{1}{4}a$	$y+\frac{1}{4}a$	$x+\frac{1}{4}a$	$\bar{z}$	$y+\frac{1}{4}a$	$x+\frac{1}{4}a$
35	c_2'	$\{c_{2xy}\|\boldsymbol{\tau}_1\}$	$y+\frac{1}{4}a$	$x+\frac{1}{4}a$	$\bar{z}+\frac{1}{4}a$	$y+\frac{1}{4}a$	$x+\frac{1}{4}a$	$\bar{z}$
36		$\{c_{2xz}\|\boldsymbol{\tau}_1\}$	$z+\frac{1}{4}a$	$\bar{y}+\frac{1}{4}a$	$x+\frac{1}{4}a$	$z+\frac{1}{4}a$	$\bar{y}$	$x+\frac{1}{4}a$
37		$\{c_{2yz}\|\boldsymbol{\tau}_1\}$	$\bar{x}+\frac{1}{4}a$	$z+\frac{1}{4}a$	$y+\frac{1}{4}a$	$\bar{x}$	$z+\frac{1}{4}a$	$y+\frac{1}{4}a$
38		$\{c_{2x\bar{y}}\|\boldsymbol{\tau}_1\}$	$\bar{y}+\frac{1}{4}a$	$\bar{x}+\frac{1}{4}a$	$\bar{z}+\frac{1}{4}a$	$\bar{y}$	$\bar{x}$	$\bar{z}$
39		$\{c_{2x\bar{z}}\|\boldsymbol{\tau}_1\}$	$\bar{z}+\frac{1}{4}a$	$\bar{y}+\frac{1}{4}a$	$\bar{x}+\frac{1}{4}a$	$\bar{z}$	$\bar{y}$	$\bar{x}$
40		$\{c_{2y\bar{z}}\|\boldsymbol{\tau}_1\}$	$\bar{x}+\frac{1}{4}a$	$\bar{z}+\frac{1}{4}a$	$\bar{y}+\frac{1}{4}a$	$\bar{x}$	$\bar{z}$	$\bar{y}$
41	Ic_3	$\{Ic_{3xyz}^{-1}\|\boldsymbol{\tau}_1\}$	$\bar{z}+\frac{1}{4}a$	$\bar{x}+\frac{1}{4}a$	$\bar{y}+\frac{1}{4}a$	$\bar{z}$	$\bar{x}$	$\bar{y}$
42		$\{Ic_{3xyz}\|\boldsymbol{\tau}_1\}$	$\bar{y}+\frac{1}{4}a$	$\bar{z}+\frac{1}{4}a$	$\bar{x}+\frac{1}{4}a$	$\bar{y}$	$\bar{z}$	$\bar{x}$
43		$\{Ic_{3x\bar{y}z}^{-1}\|\boldsymbol{\tau}_1\}$	$\bar{z}+\frac{1}{4}a$	$x+\frac{1}{4}a$	$y+\frac{1}{4}a$	$\bar{z}$	$x+\frac{1}{4}a$	$y+\frac{1}{4}a$
44		$\{Ic_{3x\bar{y}z}\|\boldsymbol{\tau}_1\}$	$y+\frac{1}{4}a$	$z+\frac{1}{4}a$	$\bar{x}+\frac{1}{4}a$	$y+\frac{1}{4}a$	$z+\frac{1}{4}a$	$\bar{x}$
45		$\{Ic_{3x\bar{y}\bar{z}}^{-1}\|\boldsymbol{\tau}_1\}$	$z+\frac{1}{4}a$	$x+\frac{1}{4}a$	$\bar{y}+\frac{1}{4}a$	$z+\frac{1}{4}a$	$x+\frac{1}{4}a$	$\bar{y}$
46		$\{Ic_{3x\bar{y}\bar{z}}\|\boldsymbol{\tau}_1\}$	$y+\frac{1}{4}a$	$\bar{z}+\frac{1}{4}a$	$x+\frac{1}{4}a$	$y+\frac{1}{4}a$	$\bar{z}$	$x+\frac{1}{4}a$
47		$\{Ic_{3xy\bar{z}}^{-1}\|\boldsymbol{\tau}_1\}$	$z+\frac{1}{4}a$	$\bar{x}+\frac{1}{4}a$	$y+\frac{1}{4}a$	$z+\frac{1}{4}a$	$\bar{x}$	$y+\frac{1}{4}a$
48		$\{Ic_{3xy\bar{z}}\|\boldsymbol{\tau}_1\}$	$\bar{y}+\frac{1}{4}a$	$z+\frac{1}{4}a$	$x+\frac{1}{4}a$	$\bar{y}$	$z+\frac{1}{4}a$	$x+\frac{1}{4}a$

金红石(TiO_2)的空间群 D_{4h}^{14}($P42/mnm$)是非简单空间群,空间群的点群是 D_{4h}.

金红石的结晶学晶胞已在图 6.3(c)中画出,三个基矢是互相垂直的,且 $a_1 = a_2 \neq a_3$. 由图看到,每个格点上有一个 TiO_2 分子,每个结晶学晶胞内平均包括两个钛原子和四个氧原子. 在晶胞中心的那个 TiO_2 分子在排列方向上与晶胞顶角上的不同,从一角的格点到中心格点的矢量不是格矢,所以,金红石不是体心四方格子的结构,而是由两个简单四方格子套构而成的,故其布拉维格是简单四方. 图 6.4 画出金红石晶格中钛原子及氧原子的排列.



(a)第 1、3、5、…层　　(b)第 2、4、6、…层

图 6.4　金红石晶格中钛原子及氧原子的排列示意图

从图看出,金红石结构有一个垂直于纸面的二度轴及水平镜象 σ_h,所以,金红石有点群 D_{2h} 的对称性. 也就是说,点群 D_{2h} 是空间群 D_{4h}^{14} 的子群,但空间群的点群 D_{4h} 却不是 D_{4h}^{14} 的子群.

由基矢 $\boldsymbol{a}_1$、$\boldsymbol{a}_2$、$\boldsymbol{a}_3$ 及它们的幂生成简单四方格子的平移群 T,空间群 D_{4h}^{14} 关于平移群 T 的陪集分解所得的陪集代表元亦分成两类,第一类是与 D_{2h} 群同构的那八个代表元,它们不包含有非格矢平移;第二类是由 D_{4h} 群余下的那八个群元构成的复合操作,它们都包含有非格矢平移 $\boldsymbol{\tau}$,$\boldsymbol{\tau}$ 是由晶胞的一角到中心格点的矢量.

$$\tau = \frac{1}{2}(a_1 + a_2 + a_3) \qquad (6.2-26)$$

表 6.2 列出了空间群 D_{4h}^{14}的陪集代表元

表 6.2　空间群 D_{4h}^{14}的陪集代表元

类　别	算　符
第一类，不包含非格矢平移	$\{E\|0\}$; $\{c_{2z}\|0\}$; $\{c'_{2x}\|0\}(\{c_{2xy}\|0\})$, $\{c'_{2y}\|0\}(\{c_{2x\bar{y}}\|0\})$; $\{I\|0\}$; $\{Ic_{2z}\|0\}(\{\sigma_h\|0\})$; $\{\sigma_{d1}\|0\}(\{Ic_{2xy}\|0\})$, $\{\sigma_{d2}\|0\}(\{Ic_{2x\bar{y}}\|0\})$;
第二类，含有非格矢平移	$\{c_{4z}\|\tau\}$及$\{c_{4z}^{-1}\|\tau\}$; $\{s_4\|\tau\}(\{Ic_{4z}\|\tau\})$, $\{s_4^{-1}\|\tau\}(\{Ic_{4z}^{-1}\|\tau\})$; $\{c_{2x}\|\tau\}$及$\{c_{2y}\|\tau\}$; $\{\sigma_{v1}\|\tau\}(\{Ic_{2y}\|\tau\})$, $\{\sigma_{v2}\|\tau\}(\{Ic_{2x}\|\tau\})$;

简单六角结构的结晶学晶胞示于图 6.5(a)，从图可以看出，组成简单六角结构的格点全都位于一些等距的水平面上，在每一个面上的格点组成一些三角形的网格，在不同的水平面上的格点处于彼此垂直的上方(或下方)．固体物理学原胞的基矢为

$$a_1 = (0,0,c), a_2 = (a,0,0), a_3 = \left(-\frac{1}{2}a, -\frac{\sqrt{3}}{2}a, 0\right) \qquad (6.2-27)$$

为了实用，往往还定义第四个矢量

$$a_4 = -a_2 - a_3 = \left(-\frac{1}{2}a, \frac{\sqrt{3}}{2}a, 0\right) \qquad (6.2-28)$$

六角密积结构是一个复式格子，格点处于分属两个简单六角

格子的水平面上，即六角密积格子是由两个简单六角格子相互移动 $\boldsymbol{\tau}$ 而套构成的，如图 6.5(b)所示，其中平移矢量 $\boldsymbol{\tau}$ 为

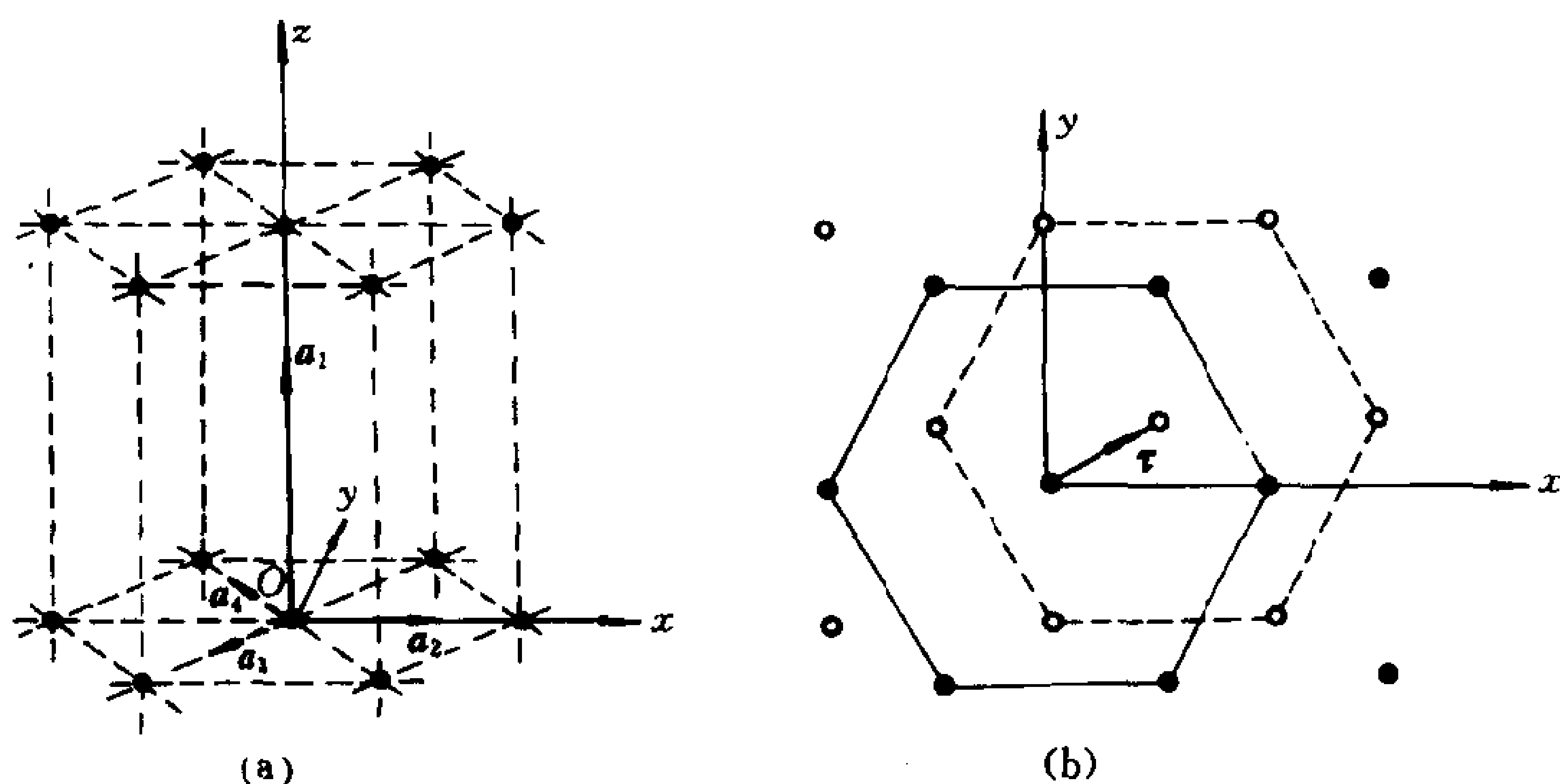


图 6.5 (a) 简单六角的单胞 (b) 六角密积格子的示意图

$$\boldsymbol{\tau}=(\frac{1}{2}a,\frac{\sqrt{3}}{6}a,\frac{1}{2}c) \qquad (6.2-29)$$

六角密积结构具有非简单空间群 D_{6h}^4 的对称性，空间群 D_{6h}^4 的点群 G_0 是点群 D_{6h}，这个群由 12 个正当转动和 12 个非正当转动组成，共有 12 个类．空间群 D_{6h}^4 的群元亦可分成两类，一类是只包括格矢平移，而另一类则包含了非格矢平移．将空间群 D_{6h}^4 按平移群 T 展开，陪集代表元为：

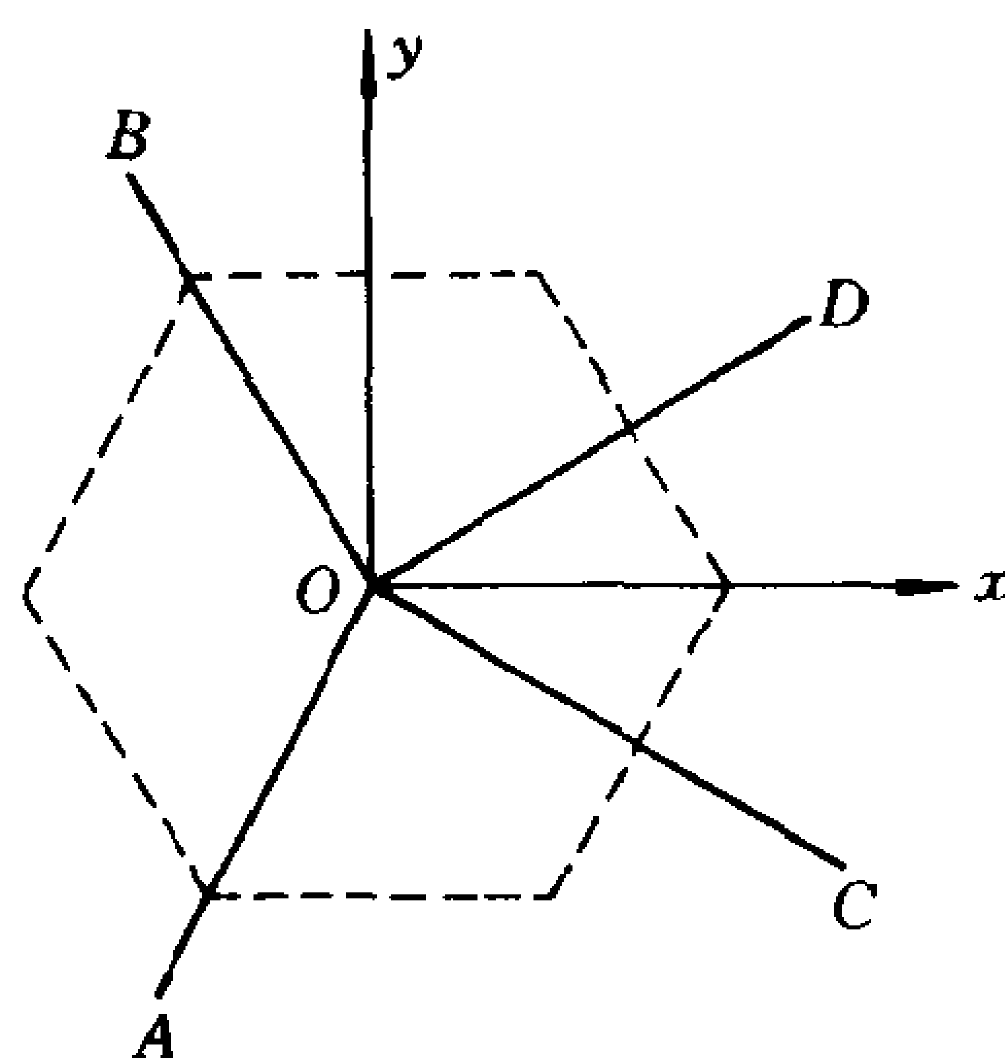


图 6.6 转动轴的定义

$$\{E|0\},\{R_2|0\},\cdots,\{R_5|0\},\{I|\boldsymbol{\tau}\},\cdots,\{R_{12}|\boldsymbol{\tau}\}.$$

关于转动轴的定义见图 6.6.

表 6.3　空间群 D_{6h}^4 的陪集代表元及其对应的操作

类别	算　符	操　作
第一类，不包含非格矢平移	$\{E\|0\}$；	恒等操作
	$\{c_{3z}\|0\}$，$\{c_{3z}^{-1}\|0\}$；	绕 z 轴转动 $\frac{2\pi}{3}$ 角
	$\{c_{2y}\|0\}$，$\{c_{2C}\|0\}$，$\{c_{2D}\|0\}$；	分别绕 y 轴、C 轴及 D 轴转动 π 角
	$\{Ic_{6z}\|0\}$，$\{Ic_{6z}^{-1}\|0\}$；	绕 z 轴转动 $\frac{\pi}{3}$ 角后作中心反演
	$\{Ic_{2z}\|0\}$	绕 z 轴转动 π 角后作中心反演
	$\{Ic_{2x}\|0\}$，$\{Ic_{2A}\|0\}$，$\{Ic_{2B}\|0\}$；	分别绕 x 轴、A 轴、B 轴转动 π 角后作中心反演
第二类，包含了非格矢平移	$\{c_{6z}\|\boldsymbol{\tau}\}$，$\{c_{6z}^{-1}\|\boldsymbol{\tau}\}$；	绕 z 轴转动 $\frac{\pi}{3}$ 角后平移 $\boldsymbol{\tau}$
	$\{c_{2z}\|\boldsymbol{\tau}\}$；	绕 z 轴转动 π 角后平移 $\boldsymbol{\tau}$
	$\{c_{2x}\|\boldsymbol{\tau}\}$，$\{c_{2A}\|\boldsymbol{\tau}\}$，$\{c_{2B}\|\boldsymbol{\tau}\}$；	分别绕 x 轴、A 轴、B 轴转 π 角后平移 $\boldsymbol{\tau}$
	$\{I\|\boldsymbol{\tau}\}$；	作中心反演后平移 $\boldsymbol{\tau}$
	$\{Ic_{3z}\|\boldsymbol{\tau}\}$，$\{Ic_{3z}^{-1}\|\boldsymbol{\tau}\}$；	绕 z 轴转动 $\frac{2\pi}{3}$ 角后作反演然后平移 $\boldsymbol{\tau}$
	$\{Ic_{2y}\|\boldsymbol{\tau}\}$，$\{Ic_{2C}\|\boldsymbol{\tau}\}$，$\{Ic_{2D}\|\boldsymbol{\tau}\}$；	分别绕 y 轴、C 轴及 D 轴转 π 角后作中心反演然后平移 $\boldsymbol{\tau}$

§6.2.4　二维空间群[17]

对于三维空间群的研究，人们已作了大量的工作，但对于二维空间群的研究却少得多，原因可能是在早期的固体物理学研究中，往往致力于研究大块晶体的体内性质，因此，只要研究三维空间群就可以了．然而，近年来关于结晶体表面、界面及薄膜的研究，引起了人们极大的兴趣．但是，若一个粒子或准粒子被限定在结晶体的某个面上或晶体薄膜中运动时，就需要用到二维空间群了．因此，对二维空间群的研究逐步被人们重视．

晶体的表面、界面及薄膜都是一些二维点阵，即只有沿着表面(以后用表面这个词代表晶体的表面、界面及薄膜)才具有周期性，而在垂直于表面的方向上则没有平移对称性．这样的二维点阵，可从三维点阵的十四种布拉维格压成平面而得到．这样，二维点阵只有四种可能的构形，即可分成四个晶系，五种布拉维格，图 6.7 画出了这四个晶系的五种布拉维格，表 6.4 列出了这些晶系的点群．

其中，点阵的基矢是 $\boldsymbol{a}$ 和 $\boldsymbol{b}$，它们之间的夹角是 α.

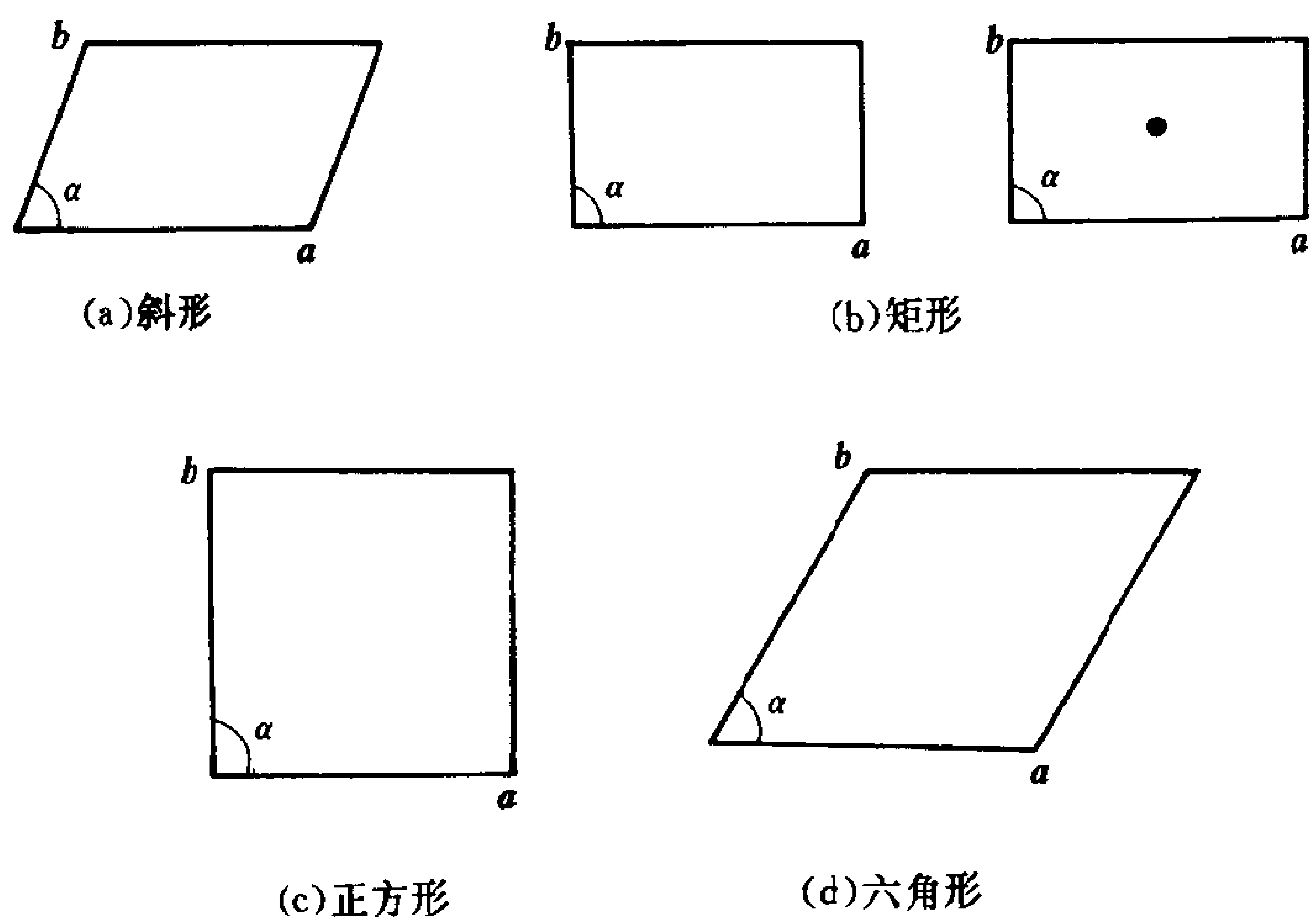


图 6.7　二维晶格的五种布拉维格

表 6.4　二维晶格单胞的点群

晶系	单　胞	点群	点群的阶	空间群数
斜形	简单斜形，$a \neq b$ 或 $a = b$，α 任意，且 $\alpha \neq \frac{\pi}{n}$ 及 $\cos\alpha \neq \frac{a}{2b}$ 其中 $n = 2、3$	C_1 C_2	1 2	2
矩形	简单矩形 有心矩形 } $a \neq b$　$\alpha = \frac{\pi}{2}$	C_{1h} C_{2v}	2 4	4
正方形	简单正方 $a = b$ $\alpha = \frac{\pi}{2}$	C_4 C_{4v}	4 8	2
六角形	简单六方 $a = b$ $\alpha = \frac{2\pi}{3}$ 或 $\alpha = \frac{\pi}{3}$	C_3 C_{3v} C_6 C_{6v}	3 6 6 12	4
总数	5	10		12

上表列出的 10 个点群与 5 种二维布拉维格可组成 12 个简单空间群.由于六角形晶系中镜面的取向不同,可多组合成一个简单空间群,所以,六角形晶系共有 5 个二维简单空间群,从而使二维简单空间群的总数增至 13 个.在二维点阵中,非格矢平移只能在 ab 面的某直线方向上,考虑了它们后,又组合出 4 个非简单空间群,故二维空间群总共有 17 个.

§ 6.3 平移群的不可约表示

不可约表示的求出 首先考虑平移群 T_1,这是一个 N_1 阶阿贝尔群,每一类只由一个群元组成,所以共有 N_1 个类,有 N_1 个一阶的不可约表示,可以当作数来处理,以 D^{k_1}表示平移群 T_1 的不可约表示.

式(6.2-18)给出$\{E|\boldsymbol{a}_1\}^{N_1}=\{E|0\}$,所以,

$$D^{k_1}(\{E|\boldsymbol{a}_1\}^{N_1})=D^{k_1}(\{E|0\})=1$$

而

$$D^{k_1}(\{E|\boldsymbol{a}_1\}^{N_1})=D^{k_1}(\{E|0\})=1$$

所以,$D^{k_1}(\{E|\boldsymbol{a}_1\})$必为 1 的 N_1 次方根,可写作

$$D^{k_1}(\{E|\boldsymbol{a}_1\})=\mathrm{e}^{-\frac{\mathrm{i}2\pi P_1}{N_1}} \qquad (6.3-1)$$

其中 P_1 取值为 $0,1,2,\cdots,(N_1-1)$,所以,式(6.3-1)给出了群元$\{E|\boldsymbol{a}_1\}$的 N_1 个不可约表示.

若以 D^{k_2}及 D^{k_3}分别表示平移群 T_2 及 T_3 的不可约表示,经过与上面相同的讨论,即得

$$D^{k_2}(\{E|\boldsymbol{a}_2\})=\mathrm{e}^{-\frac{\mathrm{i}2\pi P_2}{N_2}} \qquad (6.3-2)$$

及

$$D^{k_3}(\{E|\boldsymbol{a}_3\})=\mathrm{e}^{-\frac{\mathrm{i}2\pi P_3}{N_3}} \tag{6.3-3}$$

其中 $P_2=0,1,2,\cdots,(N_2-1)$;$P_3=0,1,2,\cdots,(N_3-1)$.

对于平移群 $T_i(i=1,2,3)$的一般元$\{\boldsymbol{E}|l_i\boldsymbol{a}_i\}$,其不可约表示可写成

$$D^{k_1}(\{E|l_1\boldsymbol{a}_1\})=[D^{k_1}(\{E|\boldsymbol{a}_1\})]^{l_1}=\mathrm{e}^{-\frac{\mathrm{i}2\pi P_1}{N_1}l_1} \tag{6.3-4}$$

$$D^{k_2}(\{E|l_2\boldsymbol{a}_2\})=\mathrm{e}^{-\frac{\mathrm{i}2\pi P_2}{N_2}l_2} \tag{6.3-5}$$

$$D^{k_3}(\{E|l_3\boldsymbol{a}_3\})=\mathrm{e}^{-\frac{\mathrm{i}2\pi P_3}{N_3}l_3} \tag{6.3-6}$$

式(6.2-14)给出 $T=T_1\otimes T_2\otimes T_3$,所以,平移群 T 的不可约表示 $D^k=D^{k_1}\otimes D^{k_2}\otimes D^{k_3}$,由于 D^{k_i}是一维表示,所以,直积可用标积代替.令 $\boldsymbol{R}_l=l_1\boldsymbol{a}_1+l_2\boldsymbol{a}_2+l_3\boldsymbol{a}_3$,

$$\begin{aligned}D^k(\{E|\boldsymbol{R}_l\})&=D^{k_1}(\{E|l_1\boldsymbol{a}_1\})\cdot D^{k_2}(\{E|l_2\boldsymbol{a}_2\})\cdot D^{k_3}(\{E|l_3\boldsymbol{a}_3\})\\&=\mathrm{e}^{-\mathrm{i}2\pi\left(\frac{l_1P_1}{N_1}+\frac{l_2P_2}{N_2}+\frac{l_3P_3}{N_3}\right)}\end{aligned} \tag{6.3-7}$$

从基矢 $\boldsymbol{a}_1$、$\boldsymbol{a}_2$ 及 $\boldsymbol{a}_3$ 可以定义出**倒格子**空间的基矢 $\boldsymbol{b}_1$、$\boldsymbol{b}_2$ 及 $\boldsymbol{b}_3$ 如下:

$$\boldsymbol{b}_1=\frac{2\pi(\boldsymbol{a}_2\times\boldsymbol{a}_3)}{|\boldsymbol{a}_1\cdot\boldsymbol{a}_2\times\boldsymbol{a}_3|},\boldsymbol{b}_2=\frac{2\pi(\boldsymbol{a}_3\times\boldsymbol{a}_1)}{|\boldsymbol{a}_1\cdot\boldsymbol{a}_2\times\boldsymbol{a}_3|},\boldsymbol{b}_3=\frac{2\pi(\boldsymbol{a}_1\times\boldsymbol{a}_2)}{|\boldsymbol{a}_1\cdot\boldsymbol{a}_2\times\boldsymbol{a}_3|} \tag{6.3-8}$$

由此得

$$\boldsymbol{a}_i\cdot\boldsymbol{b}_j=2\pi\delta_{ij} \tag{6.3-9}$$

在倒格子空间中的矢量称为**倒格矢**,写作

$$\boldsymbol{G}_h=h_1\boldsymbol{b}_1+h_2\boldsymbol{b}_2+h_3\boldsymbol{b}_3 \tag{6.3-10}$$

其中 h_1、h_2 及 h_3 是正、负整数及零.

在倒格子空间中定义一些与倒格子矢量 $\boldsymbol{b}_1$ 平行的矢量 $\boldsymbol{k}_1=\frac{P_1}{N_1}\boldsymbol{b}_1$，且 $-\frac{\boldsymbol{b}_1}{2}\leqslant\boldsymbol{k}_1<\frac{\boldsymbol{b}_1}{2}$. 这样，$\{E|\boldsymbol{a}_1\}$的不可约表示就可写成

$$\left.\begin{aligned}D^{\boldsymbol{k}_1}(\{E|\boldsymbol{a}_1\})&=e^{-i\boldsymbol{k}_1\cdot\boldsymbol{a}_1}\\D^{\boldsymbol{k}_1}(\{E|l_1\boldsymbol{a}_1\})&=e^{-i\boldsymbol{k}_1\cdot l_1\boldsymbol{a}_1}=e^{-i\boldsymbol{k}_1\cdot\boldsymbol{R}_1}\end{aligned}\right\}\qquad(6.3-11)$$

其中 $\boldsymbol{R}_1=l_1\boldsymbol{a}_1$. 平移群 T_2 及 T_3 的不可约表示亦有相似的结果：

$$\left.\begin{aligned}D^{\boldsymbol{k}_2}(\{E|\boldsymbol{R}_2\})&=e^{-i\boldsymbol{k}_2\cdot\boldsymbol{R}_2}\\D^{\boldsymbol{k}_3}(\{E|\boldsymbol{R}_3\})&=e^{-i\boldsymbol{k}_3\cdot\boldsymbol{R}_3}\end{aligned}\right\}\qquad(6.3-12)$$

其中 $\boldsymbol{R}_2=l_2\boldsymbol{a}_2,\boldsymbol{R}_3=l_3\boldsymbol{a}_3$.

由式(6.3－7)得到平移群 T 的不可约表示为

$$D^{\boldsymbol{k}}(\{E|\boldsymbol{R}_l\})=e^{-i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}_l}\qquad(6.3-13)$$

其中 $\boldsymbol{k}=\boldsymbol{k}_1+\boldsymbol{k}_2+\boldsymbol{k}_3$ 称作**波矢量**，其量纲是长度的倒数. 当 $\boldsymbol{k}$ 与 $\boldsymbol{k}'$有 $\boldsymbol{k}'=\boldsymbol{k}+\boldsymbol{G}_h$ 的关系时，$D^{\boldsymbol{k}}$ 与 $D^{\boldsymbol{k}'}$ 是等价的. 因为

$$D^{\boldsymbol{k}'}(\{E|\boldsymbol{R}_l\})=e^{-i\boldsymbol{k}'\cdot\boldsymbol{R}_l}=e^{-i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}_l}e^{-i\boldsymbol{G}_h\cdot\boldsymbol{R}_l}$$

而 $\boldsymbol{G}_h\cdot\boldsymbol{R}_l=2\pi(h_1l_1+h_2l_2+h_3l_3)=2\pi\times$整数，因此，

$$e^{-i\boldsymbol{G}_h\cdot\boldsymbol{R}_l}=1$$

所以

$$D^{\boldsymbol{k}'}(\{E|\boldsymbol{R}_l\})=e^{-i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}_l}=D^{\boldsymbol{k}}(\{E|\boldsymbol{R}_l\})\qquad(6.3-14)$$

上式表明，只需在**简约**(第一)**布里渊区**内选取波矢 $\boldsymbol{k}$ 即可得平移群 T 的全部不可约表示，因为，在简约布里渊区内，共有 N 个波矢 $\boldsymbol{k}$ 的代表点均匀分布，从而可得到 N 个群 T 的不可约表示 $D^{\boldsymbol{k}}$. 当在简约布里渊区外选取 $\boldsymbol{k}$ 时，这个 $\boldsymbol{k}$ 与简约布里渊区内的波矢仅相差一个倒格矢，以这样的 $\boldsymbol{k}$ 标志的不可约表示，就必与由简约布里渊区内的波矢标志的不可约表示等价.

不可约表示矩阵元的正交性 由于 D^k 是一维的，所以，表示矩阵与其特征标是相同的，即 $D^k(\{E|\boldsymbol{R}_n\})=\chi^k(\{E|\boldsymbol{R}_n\})$

$$\begin{aligned}&\sum_{\{E|\boldsymbol{R}_l\}}D^k(\{E\mid\boldsymbol{R}_l\})D^{k'}(\{E\mid\boldsymbol{R}_l\})^*\\&=\sum_{l_1}\sum_{l_2}\sum_{l_3}\exp[-\mathrm{i}(\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}_l-\boldsymbol{k}'\cdot\boldsymbol{R}_l)]\\&=\sum_{l_1}\sum_{l_2}\sum_{l_3}\exp\left\{-\mathrm{i}2\pi\left[\frac{l_1(P_1-P'_1)}{N_1}\right.\right.\\&\quad\left.\left.+\frac{l_2(P_2-P'_2)}{N_2}+\frac{l_3(P_3-P'_3)}{N_3}\right]\right\}\end{aligned}\tag{6.3-15}$$

P_1、P_2 及 P_3；P'_1、P'_2 及 P'_3 都是一些整数. l_1、l_2 及 l_3 分别取从零到 (N_1-1)，(N_2-1) 及 (N_3-1) 的整数. 上式的三重和可分别计算如下. 首先计算

$$\begin{aligned}\sum_{l_1=0}^{N_1-1}\exp\left[-\mathrm{i}2\pi\frac{l_1(P_1-P'_1)}{N_1}\right]&=\frac{1-\mathrm{e}^{-\mathrm{i}2\pi(P_1-P'_1)N_1/N_1}}{1-\mathrm{e}^{-\mathrm{i}2\pi(P_1-P'_1)/N_1}}\\&=\frac{1-\mathrm{e}^{-\mathrm{i}2\pi(P_1-P'_1)}}{1-\mathrm{e}^{-\mathrm{i}2\pi(P_1-P'_1)/N_1}}\end{aligned}\tag{6.3-16}$$

由于 $P_1-P'_1=$ 整数，所以式(6.3-16)的分子总为零. 除非分母亦同时为零，否则取和的结果必然为零. 要使上式分母为零，除非 $\dfrac{P_1-P'_1}{N_1}=$ 整数或零. 即要求 $\boldsymbol{k}_1-\boldsymbol{k}'_1=\boldsymbol{G}_{h_1}$，于是有

$$\sum_{l_1=0}^{N_1-1}\exp\left[-\mathrm{i}2\pi\frac{l_1(P_1-P'_1)}{N_1}\right]=\begin{cases}N_1 & \text{当 } \boldsymbol{k}_1-\boldsymbol{k}'_1=\boldsymbol{G}_{h_1}\text{ 时}\\0 & \text{其它情况}\end{cases}\tag{6.3-17}$$

同理可得到另外两重取和的结果，这样就得到

$$\sum_{\{E|\boldsymbol{R}_l\}}D^k(\{E\mid\boldsymbol{R}_l\})D^{k'}(\{E\mid\boldsymbol{R}_l\})^*=\begin{cases}N & \text{当 } \boldsymbol{k}-\boldsymbol{k}'=\boldsymbol{G}_h\text{ 时}\\0 & \text{其它情况}\end{cases}\tag{6.3-18}$$

上式证明了平移群 T 的不可约表示矩阵元的正交性，这也就是特征标的正交性.

不可约表示 D^k 的基函数　由于 D^k 是一维的，所以，平移群 T 的每一个不可约表示都只有一个基函数，以 $\psi_k(\boldsymbol{r})$ 标记. 用平移群的函数变换算符 $P_{\{E|\boldsymbol{R}_l\}}$ 作用其上，得

$$P_{\{E|\boldsymbol{R}_l\}}\psi_k(\boldsymbol{r}) = D^k(\{E|\boldsymbol{R}_l\})\psi_k(\boldsymbol{r}) = \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}_l}\psi_k(\boldsymbol{r}) \tag{6.3-19}$$

根据函数变换算符的定义，上式的左边可表为

$$P_{\{E|\boldsymbol{R}_l\}}\psi_k(\boldsymbol{r}) = \psi_k(\{E|\boldsymbol{R}_l\}^{-1}\boldsymbol{r}) = \psi_k(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_l) \tag{6.3-20}$$

比较式(6.3－19)及(6.3－20)，得

$$\psi_k(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_l) = \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}_l}\psi_k(\boldsymbol{r}) \tag{6.3-21}$$

以不同的 $\boldsymbol{k}$ 标志的 $\psi_k(\boldsymbol{r})$ 是不同的不可约表示 D^k 的基函数，因此，它们是互相正交的. 由于平移群 T 共有 N 个不可约表示，所以共有 N 个彼此正交的基函数 $\psi_k(\boldsymbol{r})$. 如果将基函数写成如下的形式：

$$\psi_k(\boldsymbol{r}) = \mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}}u_k(\boldsymbol{r}) \tag{6.3-22}$$

可以证明 $u_k(\boldsymbol{r})$ 是一个具有晶格周期的函数，即

$$u_k(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_l) = u_k(\boldsymbol{r}) \tag{6.3-23}$$

以式(6.3－22)代入式(6.3－19)及式(6.3－20)的右边，分别得到

$$P_{\{E|\boldsymbol{R}_l\}}\psi_k(\boldsymbol{r}) = \mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_l)}u_k(\boldsymbol{r}) \tag{6.3-24}$$

$$P_{\{E|\boldsymbol{R}_l\}}\psi_k(\boldsymbol{r}) = \mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_l)}u_k(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_l) \tag{6.3-25}$$

比较式(6.3－24)及(6.3－25)，即有

$$u_k(\boldsymbol{r}) = u_k(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{R}_l)$$

晶体中的电子是在周期场中运动的粒子,其哈密顿算符$\hat{H}(\boldsymbol{r})$具有平移不变性,即

$$P_{\{E|\boldsymbol{R}_l\}}\hat{H}(\boldsymbol{r}) = \hat{H}(\boldsymbol{r})P_{\{E|\boldsymbol{R}_l\}} \qquad (6.3-26)$$

若$\psi(\boldsymbol{r})$是$\hat{H}(\boldsymbol{r})$的本征值为E的本征函数,则$P_{\{E|\boldsymbol{R}_l\}}\psi(\boldsymbol{r})$亦然.由§5.1的**定理一**知,$\psi(\boldsymbol{r})$构成平移群的不可约表示的基函数.因此,$\psi(\boldsymbol{r}) = \psi_k(\boldsymbol{r})$.就是说,在周期场中运动的电子的波函数,必具有式(6.3-21)或(6.3-22)、(6.3-23)所示的形式,这种形式的波函数称作**布洛赫波函数**.式(6.3-21)及(6.3-22)、(6.3-23)同称为**布洛赫定理**.这个定理使我们不必求解薛定谔方程就能了解在周期场中运动的电子的波函数所应具有的性质.

令$\psi_k(\boldsymbol{r})$是不可约表示D^k的基矢,$\psi_{k'}(\boldsymbol{r})$是不可约表示$D^{k'}$的基函数.以函数变换算符作用于这两个基函数和直积函数$\psi_k(\boldsymbol{r})\psi_{k'}(\boldsymbol{r})$上,得

$$\begin{aligned} P_{\{E|\boldsymbol{R}_l\}}\psi_k(\boldsymbol{r})\psi_{k'}(\boldsymbol{r}) &= D^k(\{E|\boldsymbol{R}_l\})D^{k'}(\{E|\boldsymbol{R}_l\})\psi_k(\boldsymbol{r})\psi_{k'}(\boldsymbol{r}) \\ &= \exp[-\mathrm{i}(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{k}')\cdot\boldsymbol{R}_l]\psi_k(\boldsymbol{r})\psi_{k'}(\boldsymbol{r}) \\ &= D^{k\otimes k'}(\{E|\boldsymbol{R}_l\})\psi_k(\boldsymbol{r})\psi_{k'}(\boldsymbol{r}) \qquad (6.3-27) \end{aligned}$$

由于$\boldsymbol{k}+\boldsymbol{k}'$仍为一波矢,它可能在简约布里渊区之内,也可能与简约布里渊区内之某一波矢仅相差一个倒格矢(即等价于简约布里渊区内之波矢),所以$D^{k\otimes k'}$仍为平移群T的一个不可约表示,直积空间仍为一个不可约的矢量空间.

§6.4 简单空间群的不可约表示

已知空间群G的阶$g = Ng_0$是个很大的数;简单空间群G可表为平移群T及空间群的点群G_0的半直积,即$G = T \wedge G_0$.我

们希望利用较小的空间群的点群 G_0 的子群的不可约表示，得到简单空间群 G 的不可约表示，为此，在下面给出一些必要的定义及定理[11][12].

§6.4.1　波矢群与波矢星

取空间群的点群 G_0 的 g_0 个群元 $\{R\}$，分别作用在波矢 $\boldsymbol{k}$ 上，得到 g_0 个波矢量 $R\boldsymbol{k}$. 由于 $\boldsymbol{k}$ 与 $\boldsymbol{k}+\boldsymbol{G}_h$ 是等价的，可把它们看作是相同的波矢，所以，g_0 个波矢 $R\boldsymbol{k}$ 就不一定都是不相同的了. 根据这种考虑，可以将点群 G_0 的群元分成两类，其中一类元满足

$$R\boldsymbol{k}=\boldsymbol{k}+\boldsymbol{G}_h \tag{6.4-1}$$

式中的 $\boldsymbol{G}_h$ 是倒格矢，它可以是零矢量. 另一类元满足.

$$R\boldsymbol{k}\neq\boldsymbol{k}+\boldsymbol{G}_h \tag{6.4-2}$$

空间群的点群 G_0 中所有满足式(6.4-1)的群元，构成一个群，这个群就称作**波矢群** $G_0(\boldsymbol{k})$. 显然波矢群 $G_0(\boldsymbol{k})$ 是空间群的点群 G_0 的子群，因而也是简单空间群 G 的子群. 将点群 G_0 按子群 $G_0(\boldsymbol{k})$ 作陪集分解，得

$$G_0=G_0(\boldsymbol{k})+\{R'_2|0\}G_0(\boldsymbol{k})+\cdots \tag{6.4-3}$$

若以 $g_0(\boldsymbol{k})$ 表示波矢群 $G_0(\boldsymbol{k})$ 的阶，那么，上式中的陪集代表元的个数就应该是

$$m(\boldsymbol{k})=g_0/g_0(\boldsymbol{k}) \tag{6.4-4}$$

式(6.4-3)中的 $m(\boldsymbol{k})$ 个陪集代表元 $\{R'_j|0\}$ 是属于群 G_0 而不属于波矢群 $G_0(\boldsymbol{k})$ 的，所以，以它们作用于波矢 $\boldsymbol{k}$ 上，满足式(6.4-2)，或写成

$$R'_j\boldsymbol{k}=\boldsymbol{k}_j+\boldsymbol{k}_h \tag{6.4-5}$$

其中 $\boldsymbol{k}_j\neq\boldsymbol{k}$. 我们将 $m(\boldsymbol{k})$ 个陪集代表元作用于 $\boldsymbol{k}$ 上，得到 $m(\boldsymbol{k})$

个与 $\boldsymbol{k}$ 不等价的波矢,这些波矢的集合就称为**波矢星**(或称 $\boldsymbol{k}$ 星).

例 求二维正方格子的空间群 $C_{4v}^1(P4mm)$的波矢群及波矢星.

C_{4v}^1群是个简单空间群,其点群 G_0 是 C_{4v}群,共有八个群元,列于表 6.5 中.二维正方格子的布里渊区示于图 6.8.

表 6.5 点群 C_{4v}的群元及其对坐标的变换

群元符号	E	σ_{d_1}	c_4	c_{2z}	c_4^2	σ_{d_2}	c_4^{-1}	c_{2y}
标号	R_1	R_2	R_3	R_4	R_5	R_6	R_7	R_8
对 yz 的影响	$y\,z$	$z\,y$	$\bar{z}\,y$	$\bar{y}\,z$	$\bar{y}\,\bar{z}$	$\bar{z}\,\bar{y}$	$z\,\bar{y}$	$y\,\bar{z}$

取布里渊区中任一点的波矢 $\boldsymbol{k}$,以 C_{4v}群的八个元分别作用其上,除 $R_1\boldsymbol{k}=\boldsymbol{k}$ 外,其它七个元的作用均满足式(6.4-2),因此,波矢群 $G_0(\boldsymbol{k})$仅由恒等元构成,波矢星由八个波矢组成.图 6.9(a)画出了这八个波矢组成的波矢星.

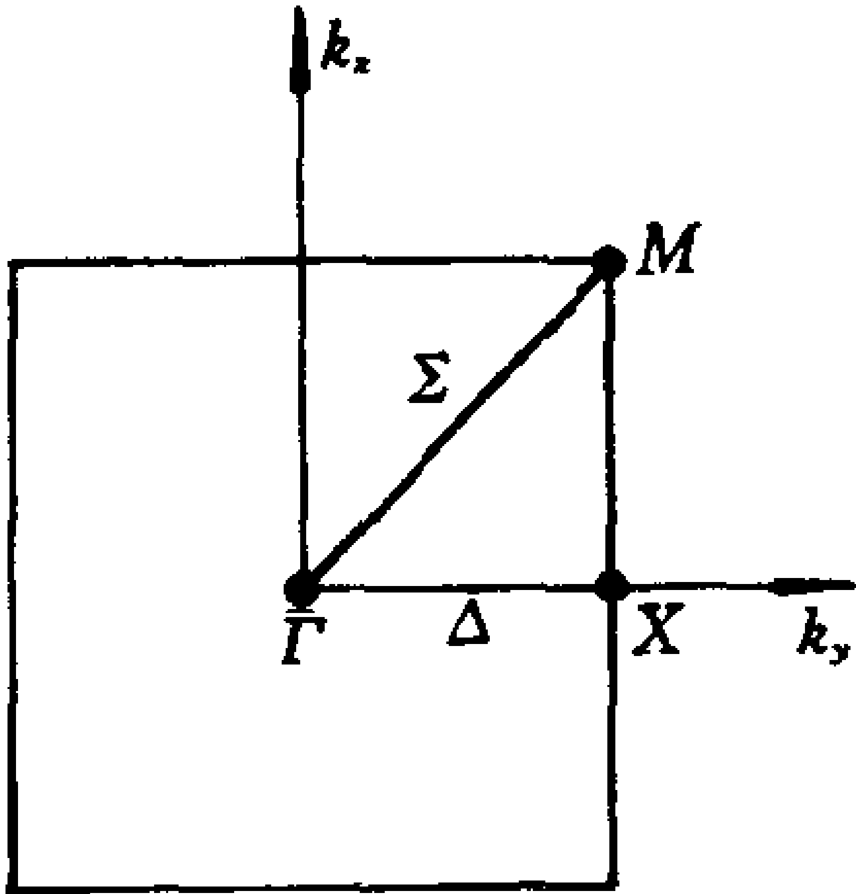


图 6.8 二维正方格子的布里渊区

取位于 k_y 轴上的一点 $\boldsymbol{k}$,以 C_{4v}群的元作用其上,则有

$$R_1\boldsymbol{k}=\boldsymbol{R}_8\boldsymbol{k}=\boldsymbol{k}_1,\quad R_2\boldsymbol{k}=R_3\boldsymbol{k}=\boldsymbol{k}_2$$

$$R_4\boldsymbol{k}=R_5\boldsymbol{k}=\boldsymbol{k}_3=-\boldsymbol{k}_1,\quad R_6\boldsymbol{k}=R_7\boldsymbol{k}=\boldsymbol{k}_4=-\boldsymbol{k}_2$$

可见,波矢群 $\boldsymbol{G}_0(\boldsymbol{k})=\{R_1,R_8\}$,波矢星由四个不等价的波矢构成,图 6.9(b)画出了这个波矢星.

若在布里渊区中选择边界上的点,这时,波矢星中不等价的 $\boldsymbol{k}$ 的数目就会减少,这是由于任何两个触及布里渊区相对的边界的波矢之差恰为一个倒格矢,所以,这两个波矢是等价的,只作为一个波矢来处理,如图 6.9(d)所示.

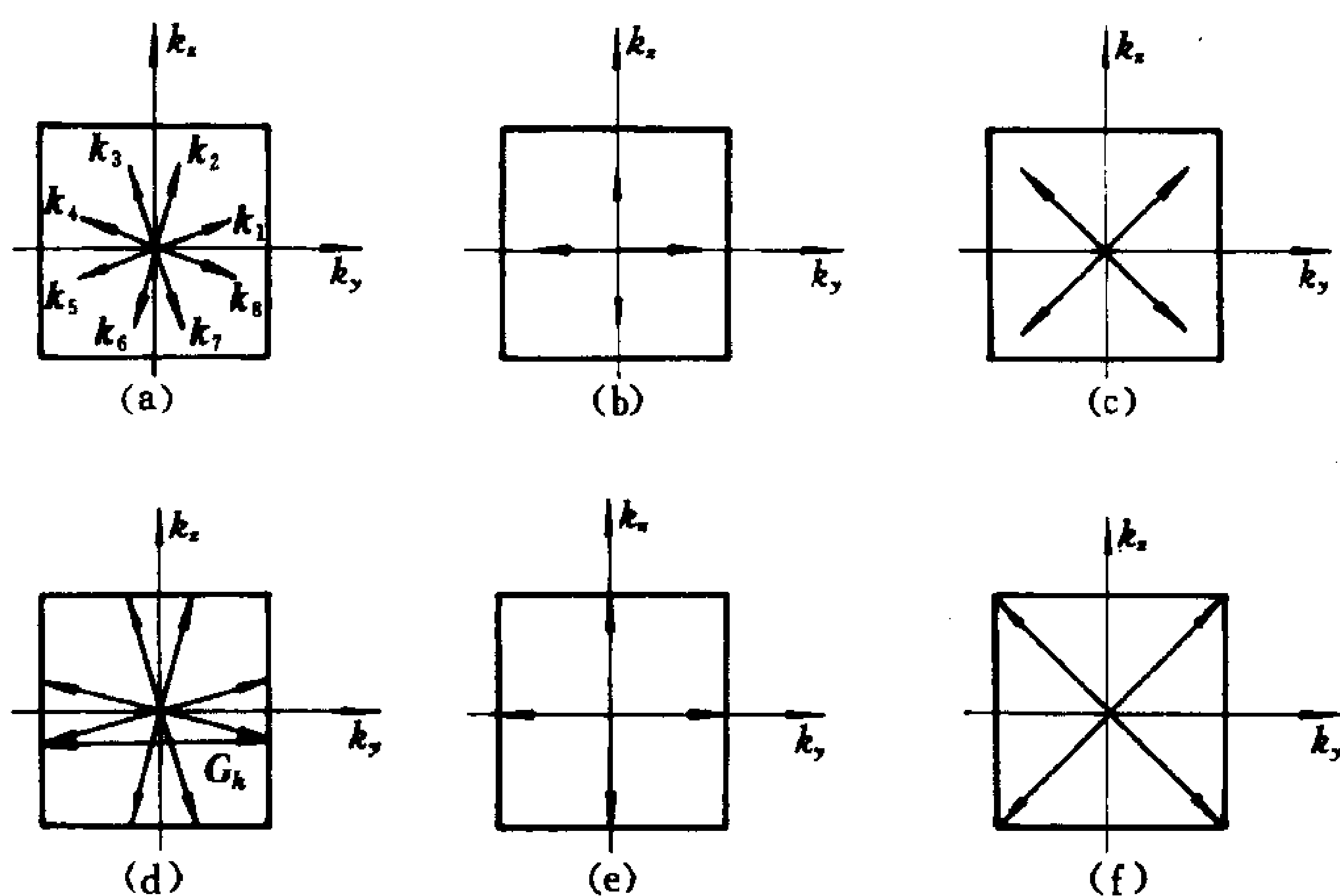


图 6.9 二维正方格子波矢星的典型例子

(a) 是一般点，有八个波矢.(b)—(c)有四个波矢

(d)—(f)是在边界上的点所对应的波矢星

若所取的点位于正方格子的角上(M 点)，以 C_{4v}群的所有元作用于其上所得到的波矢都只相差一个倒格矢，即这些波矢全是等价的，都等价于原来的波矢 $\boldsymbol{k}$. 换句话说，在 C_{4v}群的所有群元作用下波矢 $\boldsymbol{k}$ 是不变的，如图 6.9(f)所示. 这与 $\boldsymbol{k}=0$ 点处的情形相同. 在这种情况下，波矢群 $G_0(\boldsymbol{k})$就是空间群的点群 $G_0(C_{4v})$，而波矢星仅由一个波矢组成.

由上面的讨论清楚地看到，布里渊区中不同的点的波矢星中的波矢数是不同的. 当波矢星中的波矢数较大时，相应的波矢群 $G_0(\boldsymbol{k})$的阶就较小，即这点的对称性较低. 为此可定义布里渊区中的一般点、对称点、对称轴及对称面. 若布里渊区中某一点 $\boldsymbol{k}$ 的波矢群 $G_0(\boldsymbol{k})$仅包含一个恒等元$\{E|0\}$，即 $G_0(\boldsymbol{k})$是一个平庸群，这样的点就称为布里渊区中的**一般点**. 若某点 $\boldsymbol{k}$ 的波矢群 $G_0(\boldsymbol{k})$不是平庸群，那么，这个点就称为**对称点**，对称点的波矢群 $G_0(\boldsymbol{k})$的阶 g_0 越大，这个对称点的对称性就越高. 若布里渊区中的某一线上或某一面上所有的点都具有相同的非平庸波矢群 $G_0(\boldsymbol{k})$，那

么，这条线和这个面就称为布里渊区中的**对称轴**和**对称面**．图6.10画出了体心立方、面心立方晶格的第一布里渊区．表6.6及表6.7分别给出了体心立方空间群 O_h^9 及面心立方空间群 O_h^5 的各对称点、对称轴及对称面的波矢群 $G_0(\boldsymbol{k})$．

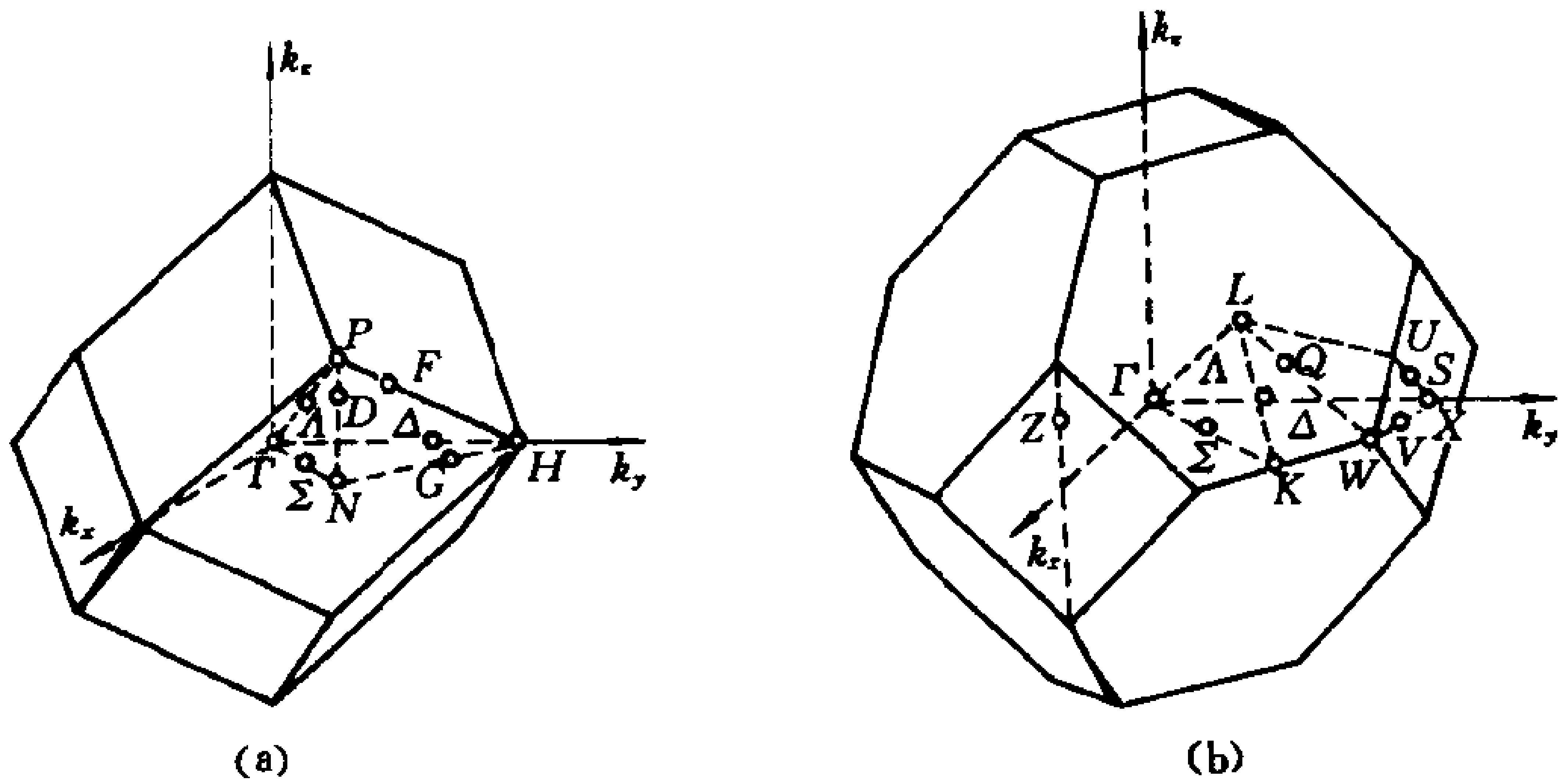


图6.10 (a) 体心立方 (b) 面心立方晶格的第一布里渊区

表6.6 体心立方空间群 O_h^9 的各对称点、轴、面的 $G_0(\boldsymbol{k})$

点	坐标	$G_0(\boldsymbol{k})$
Γ	$(0,0,0)$	O_h
H	$\frac{\pi}{a}(0,0,2)$	O_h
N	$\frac{\pi}{a}(0,1,1)$	D_{2h}
P	$\frac{\pi}{a}(1,1,1)$	T_d
轴	坐标 $0<\kappa<1$	$G_0(\boldsymbol{k})$
Δ	$\frac{\pi}{a}(0,0,2\kappa)$	C_{4v}
Λ	$\frac{\pi}{a}(\kappa,\kappa,\kappa)$	C_{3v}
Σ	$\frac{\pi}{a}(0,\kappa,\kappa)$	C_{2v}
D	$\frac{\pi}{a}(\kappa,1,1)$	C_{2v}
F	$\frac{\pi}{a}(1-\kappa,1-\kappa,1+\kappa)$	C_{3v}
G	$\frac{\pi}{a}(0,1-\kappa,1+\kappa)$	C_{2v}

续表

面	方　　程	$G_0(\boldsymbol{k})$
ΓHN	$k_x>0$	$C_s(Ic_{2x})$
ΓNP	$k_y=k_z>k_x$	$C_s(Ic_{2xz})$
ΓHP	$k_x=k_y<k_z$	$C_s(Ic_{2y\bar{z}})$
HNP	$k_y+k_z=\frac{2\pi}{a}$	$C_s(Ic_{2xy})$

表 6.7　面心立方空间群 O_h^5 的对称点、轴及面的波矢点群 $G_0(\boldsymbol{k})$

点	坐　　标	$G_0(\boldsymbol{k})$
Γ	$(0,0,0)$	O_h
K	$\frac{\pi}{a}(0,\frac{3}{2},\frac{3}{2})$	C_{2v}
L	$\frac{\pi}{a}(1,1,1)$	D_{3d}
U	$\frac{\pi}{a}(\frac{1}{2},\frac{1}{2},2)$	C_{2v}
W	$\frac{\pi}{a}(0,1,2)$	D_{2d}
X	$\frac{\pi}{a}(0,0,2)$	D_{4d}
轴	**坐标 $0<\kappa<1$**	**$G_0(\boldsymbol{k})$**
Δ	$\frac{\pi}{a}(0,0,2\kappa)$	C_{4v}
Λ	$\frac{\pi}{a}(\kappa,\kappa,\kappa)$	C_{3v}
Σ	$\frac{\pi}{a}(0,\frac{3}{2}\kappa,\frac{3}{2}\kappa)$	C_{2v}
Q	$\frac{\pi}{a}(1-\kappa,1,1+\kappa)$	C_2
S	$\frac{\pi}{a}(\frac{1}{2}\kappa,\frac{1}{2}\kappa,2)$	C_{2v}
Z	$\frac{\pi}{a}(0,\kappa,2)$	C_{2v}
面	**方　　程**	**$G_0(\boldsymbol{k})$**
ΓKWX	$k_x=0$	$C_s(Ic_{2x})$
ΓKL	$k_y=k_z>k_x$	$C_s(Ic_{2yz})$
ΓLUX	$k_x=k_y<k_z$	$C_s(Ic_{2x\bar{y}})$
UWX	$k_z=\frac{2\pi}{a}$	$C_s(Ic_{2z})$

§6.4.2 有关简单空间群不可约表示的定理

定理一 若 $\boldsymbol{k}$ 是布里渊区中任意的可取波矢；$\{R_j|0\}$ 是 G_0 按 $G_0(\boldsymbol{k})$ 的左陪集分解的陪集代表元；$D^p_{G_0(\boldsymbol{k})}$ 是 $G_0(\boldsymbol{k})$ 的 l_p 维的不可约幺正表示. 于是，相应地存在空间群 G 的一个 $l_p m(\boldsymbol{k})$ 维的不可约幺正表示 D^{kp}_G，其矩阵元为

$$D^{kp}(\{R|\boldsymbol{R}_n\})_{jt,is}=\begin{cases}D^p(\{R_j^{-1}RR_i|0\})_{t,s}\exp(-\mathrm{i}R_j\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}_n)\\ \qquad\text{当 } R_j^{-1}RR_i\in G_0(\boldsymbol{k})\text{ 时；}\\ 0\quad\text{其它情况}\end{cases}\tag{6.4-6}$$

其中 $j,i=1,2,\cdots,m(\boldsymbol{k})$，$t,s=1,2,\cdots,l_p$. 空间群 G 的全部不可约表示都可以用这种方法从 $G_0(\boldsymbol{k})$ 的全部不等价的不可约表示求出，$\boldsymbol{k}$ 是所有的可取的波矢量，它们分属于不同的波矢星.

证明： 首先证明 D^{kp}_G 是空间群 G 的表示. 取空间群 G 的任意两个元 $\{R|\boldsymbol{R}_n\}$ 及 $\{R'|\boldsymbol{R}'_n\}$，其乘积

$$\{R|\boldsymbol{R}_n\}\{R'|\boldsymbol{R}'_n\}=\{RR'|R\boldsymbol{R}'_n+\boldsymbol{R}_n\}$$

根据式(6.4-6)存在两个矩阵 $\boldsymbol{D}^{kp}(\{R|\boldsymbol{R}_n\})$ 及 $\boldsymbol{D}^{kp}\{R'|\boldsymbol{R}'_n\})$，它们的乘积若与矩阵 $\boldsymbol{D}^{kp}(\{RR'|R\boldsymbol{R}'_n+\boldsymbol{R}_n\})$ 同，则 D^{kp}_G 就是空间群 G 的一个表示.

$$\sum_m\sum_u D^{kp}(\{R\mid\boldsymbol{R}_n\})_{jt,mu}D^{kp}(\{R'\mid\boldsymbol{R}'_n\})_{mu,is}$$

$$=\begin{cases}\sum_{m,u}D^p(\{R_j^{-1}RR_m\mid 0\})_{t,u}D^p(\{R_m^{-1}R'R_i\mid 0\})_{u,s}\\ \qquad\cdot\exp[-\mathrm{i}R_j\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}_n-\mathrm{i}\boldsymbol{R}_m\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}'_n]\\ \qquad\text{当 } R_j^{-1}RR_m\text{ 及 }R_m^{-1}R'R_i\text{ 均为 }G_0(\boldsymbol{k})\text{ 的群元时，}\\ 0\quad\text{其它情况}\end{cases}\tag{6.4-7}$$

上式中使矩阵元不为零的条件可表为

$$R_j^{-1}RR_m\boldsymbol{k}=\boldsymbol{k}\quad 及\quad R_m^{-1}R'R_i\boldsymbol{k}=\boldsymbol{k}$$

由此得到 $R_m\boldsymbol{k}=R^{-1}R_j\boldsymbol{k}$ 及 $R_m\boldsymbol{k}=R'R_i\boldsymbol{k}$.

这表明对于已取定的矩阵元, R_m 不是任意的,而是被唯一确定的,因此,式(6.4－7)中对 m 的求和就只剩下一项.经运算后,式(6.4－7)可表为

$$\begin{aligned}&\sum_m\sum_u D^{kp}(\{R\mid \boldsymbol{R}_n\})_{jt,mu}D^{kp}(\{R'\mid \boldsymbol{R}'_n\})_{mu,is}\\&=\begin{cases}D^p(\{R_j^{-1}RR'R_i\mid 0\})_{ts}\exp[-\mathrm{i}R_j\boldsymbol{k}\cdot(\boldsymbol{R}_n+R\boldsymbol{R}'_n)]\\ \qquad\qquad 当\ R_j^{-1}RR'R_i\in G_0(\boldsymbol{k})\ 时\\ 0\quad 其它情况\end{cases}\\&=D^{kp}(\{RR'\mid R\boldsymbol{R}'_n+\boldsymbol{R}_n\})_{jt,is}=D^{kp}(\{R\mid\boldsymbol{R}_n\}\{R'\mid\boldsymbol{R}'_n\})_{jt,is}\end{aligned}$$

其次证明 D_G^{kp} 是空间群 G 的不可约表示.根据不可约表示的判据式(2.6－9),先写出 D_G^{kp} 的特征标

$$\begin{aligned}\chi^{kp}(\{R\mid\boldsymbol{R}_n\})&=\sum_{i,t}D^{kp}(\{R\mid\boldsymbol{R}_n\})_{it,it}\\&=\left.\begin{aligned}&\sum_{i,t}D^p(\{R_i^{-1}RR_i\mid 0\})_{t,t}\exp(\mathrm{i}R_i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}_n)\\&=\sum_i\chi^p(\{R_i^{-1}RR_i\mid 0\})\exp(\mathrm{i}R_i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}_n)\end{aligned}\right\}当\ R_i^{-1}RR_i\in G_0(\boldsymbol{k})\end{aligned}$$

于是,

$$\begin{aligned}&\sum_{R,\boldsymbol{R}_n}\chi^{kp}(\{R\mid\boldsymbol{R}_n\})^*\ \chi^{kp}(\{R\mid\boldsymbol{R}_n\})\\&=\sum_{R,\boldsymbol{R}_n}\sum_{R_i,\boldsymbol{R}_j}\chi^p(\{R_i^{-1}RR_i\mid 0\})^*\ \chi^p(\{R_j^{-1}RR_j\mid 0\})\exp[i(R_i-R_j)\boldsymbol{k}\\&\cdot\boldsymbol{R}_n]\quad 当\ R_i^{-1}RR_i\ 及\ R_j^{-1}RR_j\ 均为\ G_0(\boldsymbol{k})\ 的群元时\qquad(6.4-8)\end{aligned}$$

上式中的 $\sum_{\boldsymbol{R}_n}\exp[i(R_i-R_j)\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}_n]=N\delta_{ij}$

陪集代表元 R_i 共有 $m(\boldsymbol{k})$ 个,因此, $R_i^{-1}RR_i$ 的元共有 $m(\boldsymbol{k})$ 个,它们组成 R 类,所以

$$\sum_{R_i} \chi^p(\{R_i^{-1}RR_i \mid 0\}) = m(\boldsymbol{k})\,\chi^p(\{R_i^{-1}RR_i \mid 0\})$$

考虑了这些结果后，式(6.4－8)就成为

$$\begin{aligned}
&\sum_{R,\boldsymbol{R}_n} \chi^{\boldsymbol{k}p}(\{R \mid \boldsymbol{R}_n\})^* \,\chi^{\boldsymbol{k}p}(\{R \mid \boldsymbol{R}_n\}) \\
&= N\sum_R \sum_{R_i} \left|\chi^p(\{R_i^{-1}RR_i \mid 0\})\right|^2 \\
&= Nm(\boldsymbol{k})\sum_R \left|\chi^p(\{R_i^{-1}RR_i \mid 0\})\right|^2 \\
&= Nm(\boldsymbol{k})g_0(\boldsymbol{k}) = Ng_0 = g
\end{aligned}$$

利用式(2.9－11)证明 $D_G^{\boldsymbol{k}p}$ 是空间群 G 的全部不等价的不可约表示. 定理已告诉我们，$D^{\boldsymbol{k}p}$ 是 $l_p m(\boldsymbol{k})$ 维的，l_p 是 $G_0(\boldsymbol{k})$ 的不可约表示的维数，于是

$$\begin{aligned}
&\sum_{\boldsymbol{k},p} l_p^2 m(\boldsymbol{k})^2 = \sum_{\boldsymbol{k}} m(\boldsymbol{k})^2 g_0(\boldsymbol{k}) = \sum_{\boldsymbol{k}} m(\boldsymbol{k})[m(\boldsymbol{k})g_0(\boldsymbol{k})] \\
&= \sum_{\boldsymbol{k}} m(\boldsymbol{k})g_0 = Ng_0 = g
\end{aligned}$$

在我们给出了关于不可约表示 $D_G^{\boldsymbol{k}p}$ 的基函数的定理后，很容易证明 $D_G^{\boldsymbol{k}p}$ 是个幺正表示.

定理二 设 $\psi_s^{\boldsymbol{k}p}(\boldsymbol{r})$ 是波矢为 $\boldsymbol{k}$ 的布洛赫函数，$s = 1,2,\cdots,l_p$；函数集 $\{\psi_s^{\boldsymbol{k}p}(\boldsymbol{r})\}$ 构成波矢群 $G_0(\boldsymbol{k})$ 的 l_p 维的不可约幺正表示的基. 令

$$\psi_{is}^{\boldsymbol{k}p}(\boldsymbol{r}) = P_{\{R_i|0\}}\,\psi_s^{\boldsymbol{k}p}(\boldsymbol{r}) \tag{6.4-9}$$

$i = 1,2,\cdots,m(\boldsymbol{k})$，$\{R_i|0\}$ 是点群 G_0 关于 $G_0(\boldsymbol{k})$ 的陪集代表元. 那么，函数集 $\{\psi_{is}^{\boldsymbol{k}p}(\boldsymbol{r})\}$ 就构成了空间群 G 的 $l_p m(\boldsymbol{k})$ 维的不可约幺正表示的基.

证明： 分两步来证明.

(1) 证明 $P_{\{R_i|0\}}\,\psi_s^{\boldsymbol{k}p}(\boldsymbol{r}) = \psi_{is}^{\boldsymbol{k}p}(\boldsymbol{r})$ 是波矢为 $R_i\boldsymbol{k}$ 的布洛赫函数. 当 $\psi_s^{\boldsymbol{k}p}(\boldsymbol{r})$ 为布洛赫函数时，由式(6.3－22)，有

$$\psi_s^{kp}(\boldsymbol{r}) = e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}} u_s^{kp}(\boldsymbol{r})$$

$$\psi_{is}^{kp}(\boldsymbol{r}) = P_{\{R_i|0\}}\psi_s^{kp}(\boldsymbol{r}) = \exp(i\boldsymbol{k}\cdot R_i^{-1}\boldsymbol{r}) u_s^{kp}(R_i^{-1}\boldsymbol{r})$$

$$= \exp(iR_i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}) u_s^{kp}(R_i^{-1}\boldsymbol{r})$$

$$P_{\{E|\boldsymbol{R}_n\}}\psi_{is}^{kp}(\boldsymbol{r}) = \psi_{is}^{kp}(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_n)$$

$$= \exp[iR_i\boldsymbol{k}\cdot(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_n)] u_s^{kp}(R_i^{-1}\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_n)$$

$$= \exp(-iR_i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}_n)\exp(i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}_i^{-1}\boldsymbol{r}) u_s^{kp}(R_i^{-1}\boldsymbol{r})$$

$$= e^{-iR_i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}_n}\psi_s^{kp}(R_i^{-1}\boldsymbol{r}) = e^{-iR_i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}_n}P_{\{R_i|0\}}\psi_s^{kp}(\boldsymbol{r})$$

于是,上式可重新写成

$$\psi_{is}^{kp}(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_n) = e^{-iR_i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}_n}\psi_{is}^{kp}(\boldsymbol{r})$$

上式表明,$\psi_{is}^{kp}(\boldsymbol{r})$是一个波矢为 $R_i\boldsymbol{k}$ 的布洛赫波.

(2) 取任意的群元$\{R|\boldsymbol{R}_n\}\in G$,$\{R_i|0\}\in G_0$ 而不属波矢群 $G_0(\boldsymbol{k})$.以相应的函数变换算符作用于 $\psi_s^{kp}(\boldsymbol{r})$上,由于

$$P_{\{R|\boldsymbol{R}_n\}}P_{\{R_i|0\}} = P_{\{RR_i|\boldsymbol{R}_n\}} = P_{\{R_j|0\}}P_{\{E|R_j^{-1}\boldsymbol{R}_n\}}P_{\{R_j^{-1}RR_i|0\}}$$

所以,

$$P_{\{\boldsymbol{R}|\boldsymbol{R}_n\}}\psi_{is}^{kp}(\boldsymbol{r}) = P_{\{R_j|0\}}P_{\{E|R_j^{-1}\boldsymbol{R}_n\}}P_{\{R_j^{-1}RR_i|0\}}\psi_s^{kp}(\boldsymbol{r}) \quad (6.4-10)$$

可以选择$\{R_j|0\}$是点群 G_0 关于 $G_0(\boldsymbol{k})$的陪集代表元,而且使$\{R_j^{-1}RR_i|0\}\in G_0(\boldsymbol{k})$.这样,上式右边就等于

$$\sum_j \delta_{R_j^{-1}RR_i\boldsymbol{k},\boldsymbol{k}} P_{\{R_j|0\}}P_{\{E|R_j^{-1}\boldsymbol{R}_n\}}\sum_t D^p(\{R_j^{-1}RR_i \mid 0\})_{t,s}\psi_t^{kp}(\boldsymbol{r})$$

$$= \sum_j\sum_t D^p(\{R_j^{-1}RR_i \mid 0\})_{t,s}P_{\{R_j|0\}}e^{-i\boldsymbol{k}\cdot R_j^{-1}\cdot\boldsymbol{R}_n}\psi_t^{kp}(\boldsymbol{r})\delta_{R_j^{-1}RR_i\boldsymbol{k},\boldsymbol{k}}$$

$$= \sum_j\sum_t D^p(\{R_j^{-1}RR_i \mid 0\})_{t,s}e^{-iR_j\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}_n}\psi_{jt}^{kp}(\boldsymbol{r})\delta_{R_j^{-1}RR_i\boldsymbol{k},\boldsymbol{k}}$$

$$= \sum_{j,t} D^{kp}(\{R_j^{-1}RR_i \mid 0\})_{jt,is}\psi_{jt}^{kp}(\boldsymbol{r})\delta_{R_j^{-1}RR_i\boldsymbol{k},\boldsymbol{k}}$$

以此结果代回式(6.4-10),即证明了$\{\psi_{is}^{kp}(\boldsymbol{r})\}$是群 G 的表示 D_G^{kp} 的基函数.

取 D_G^{kp} 的任两个基函数 $\psi_{is}^{kp}(\boldsymbol{r})$及 $\psi_{jt}^{kp}(\boldsymbol{r})$作内积,得

$$\begin{aligned}(\psi_{is}^{kp}(\boldsymbol{r}),\psi_{jt}^{kp}(\boldsymbol{r})) &= (P_{\{R_i|0\}}\psi_s^{kp}(\boldsymbol{r}),P_{\{R_j|0\}}\psi_t^{kp}(\boldsymbol{r}))\\ &= (\psi_s^{kp}(\boldsymbol{r}),P_{\{R_i|0\}}^{-1}P_{\{R_j|0\}}\psi_t^{kp}(\boldsymbol{r}))\\ &= (\psi_s^{kp}(\boldsymbol{r}),\psi_t^{kp}(\boldsymbol{r}))\,\delta_{i,j} = f\,\delta_{i,j}\,\delta_{s,t}\end{aligned}$$

上式最后一步利用了 $G_0(\boldsymbol{k})$的不可约表示 $D^p_{G_0(\boldsymbol{k})}$的基函数的正交性.上式表明,空间群 G 的不可约表示的基函数是正交的,因此,不可约表示 D_G^{kp} 是个幺正表示.

例 求空间群 O_h^5及 C_{4v}^1的不可约表示.

(1) 求空间群 O_h^5的不可约表示.

空间群 O_h^5是面心立方格子的对称群,是个简单空间群.取布里渊区的中心点(Γ 点),相应的波矢为 $\boldsymbol{k}_\Gamma=(0,0,0)$,波矢群 $G_0(\boldsymbol{k}_\Gamma)$与点群 G_0 相同,都是点群 O_h.已知 O_h群有 48 个群元,分成十类,共有十个不可约表示.Γ 点的波矢星只有一个波矢,对应的转动元是 E.所以,空间群 O_h^5的以 $\boldsymbol{k}_\Gamma$ 标志的不可约表示$D^{\boldsymbol{k}_\Gamma p}$的维数 $lm(\boldsymbol{k})=l$,与波矢群 $G_0(\boldsymbol{k})$的不可约表示 D^p 的维数相同.由式(6.4-6)得

$$\boldsymbol{D}^{\boldsymbol{k}_\Gamma p}(\{R|\boldsymbol{R}_n\})=\boldsymbol{D}^p(\{E^{-1}RE|0\})\exp(-\mathrm{i}E\boldsymbol{k}_\Gamma\cdot\boldsymbol{R}_n)=\boldsymbol{D}^p(\{R|0\})$$

这是因为 $\boldsymbol{k}_\Gamma=(0,0,0)$,所以 $\exp(\mathrm{i}\boldsymbol{k}_\Gamma\cdot\boldsymbol{R}_n)=1$,可见,以 $\boldsymbol{k}_\Gamma$ 标志的空间群 O_h^5的不可约表示与 O_h群的不可约表示是完全相同的.

取 L 点的波矢 $\boldsymbol{k}_L=\dfrac{\pi}{a}(1,1,1)$来标志空间群 O_h^5的不可约表示.表 6.7 给出 L 点的波矢群是 D_{3d},这个群共有 12 个群元分成六类,共有六个不可约表示,其中二个是二维的,其余四个是一维的.将 O_h群按 D_{3d}群作陪集分解,得

$$O_h=D_{3d}+c_{2x}D_{3d}+c_{2y}D_{3d}+c_{2z}D_{3d}$$

陪集代表元 $R'_1=E,R'_2=c_{2x},R'_3=c_{2y},R'_4=c_{2z}$.它们分别作用于波矢 $\boldsymbol{k}_L$ 上,得到四个不等价的波矢,分别是 $\boldsymbol{k}_{L_1}=\dfrac{\pi}{a}(1,1,1)$,

$k_{L_2}=\frac{\pi}{a}(1,-1,-1),k_{L_3}=\frac{\pi}{a}(-1,1,-1),k_{L_4}=\frac{\pi}{a}(-1,-1,1)$.这四个不等价的波矢组成了 L 点的波矢星.

取空间群 O_h^5的元$\{E|\boldsymbol{R}_n\}$,求其不可约表示 D^{k_Lp}.当 D^p 为 D_{3d}群的一维表示时,$D^{k_Lp}=D^{k_L1}$.由于 $R=E$,所以,仅当 $i=j$ 时,$R'^{-1}_jRR'_i\in D_{3d}$的要求才能满足,这样,$D^{k_L1}(\{E|\boldsymbol{R}_n\})$是一个对角矩阵.由式(6.4-6)可得

$$\boldsymbol{D}^{k_{L_1}1}(\{E|\boldsymbol{R}_n\})=\begin{bmatrix}e^{-ik_{L_1}\cdot\boldsymbol{R}_n} & 0 & 0 & 0\\ 0 & e^{-ik_{L_2}\cdot\boldsymbol{R}_n} & 0 & 0\\ 0 & 0 & e^{-ik_{L_3}\cdot\boldsymbol{R}_n} & 0\\ 0 & 0 & 0 & e^{-ik_{L_4}\cdot\boldsymbol{R}_n}\end{bmatrix}$$

若取 $R=c_{4x}$则

$$R'^{-1}_1c_{4x}R'_4=c_{2y\bar{z}},\qquad R'^{-1}_2c_{4x}R'_3=c_{2y\bar{z}},$$
$$R'^{-1}_3c_{4x}R'_1=c_{2y\bar{z}},\qquad R'^{-1}_4c_{4x}R'_2=c_{2y\bar{z}}.$$

若仍取 D_{3d}群的一维表示,则 $\boldsymbol{D}^{k_L1}(\{c_{4x}|\boldsymbol{R}_n\})$为

$$\boldsymbol{D}^{k_{L_1}1}(\{c_{4x}|\boldsymbol{R}_n\})=\begin{bmatrix}0 & 0 & 0 & e^{-ik_{L_1}\cdot\boldsymbol{R}_n}\\ 0 & 0 & e^{-ik_{L_2}\cdot\boldsymbol{R}_n} & 0\\ e^{-ik_{L_3}\cdot\boldsymbol{R}_n} & 0 & 0 & 0\\ 0 & e^{-ik_{L_4}\cdot\boldsymbol{R}_n} & 0 & 0\end{bmatrix}$$

D_{3d}群的二维表示 D^3 的表示矩阵为

$$\boldsymbol{D}^3(\{c_{2y\bar{z}}|0\})=\begin{bmatrix}\frac{1}{2} & -\frac{1}{2}\sqrt{3}\\ -\frac{1}{2}\sqrt{3} & -\frac{1}{2}\end{bmatrix}$$

于是空间群 O_h^5的不可约表示 $\boldsymbol{D}^{k_LD^3}(\{R|\boldsymbol{R}_n\})$就是个八维的矩阵,矩阵元可由式(6.4-6)计算得到,于是,

$$
\boldsymbol{D}^{\boldsymbol{k}_L D^3}(\{c_{4x}|\boldsymbol{R}_n\}) =
\begin{bmatrix}
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{2}e^{-i\boldsymbol{k}_{L1}\cdot\boldsymbol{R}_n} & -\frac{\sqrt{3}}{2}e^{-i\boldsymbol{k}_{L1}\cdot\boldsymbol{R}_n} \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -\frac{\sqrt{3}}{2}e^{-i\boldsymbol{k}_{L1}\cdot\boldsymbol{R}_n} & -\frac{1}{2}e^{-i\boldsymbol{k}_{L1}\cdot\boldsymbol{R}_n} \\
0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{2}e^{-i\boldsymbol{k}_{L2}\cdot\boldsymbol{R}_n} & -\frac{\sqrt{3}}{2}e^{-i\boldsymbol{k}_{L2}\cdot\boldsymbol{R}_n} & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & -\frac{\sqrt{3}}{2}e^{-i\boldsymbol{k}_{L2}\cdot\boldsymbol{R}_n} & -\frac{1}{2}e^{-i\boldsymbol{k}_{L2}\cdot\boldsymbol{R}_n} & 0 & 0 \\
\frac{1}{2}e^{-i\boldsymbol{k}_{L3}\cdot\boldsymbol{R}_n} & -\frac{\sqrt{3}}{2}e^{-i\boldsymbol{k}_{L3}\cdot\boldsymbol{R}_n} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
-\frac{\sqrt{3}}{2}e^{-i\boldsymbol{k}_{L3}\cdot\boldsymbol{R}_n} & -\frac{1}{2}e^{-i\boldsymbol{k}_{L3}\cdot\boldsymbol{R}_n} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & \frac{1}{2}e^{-i\boldsymbol{k}_{L4}\cdot\boldsymbol{R}_n} & -\frac{\sqrt{3}}{2}e^{-i\boldsymbol{k}_{L4}\cdot\boldsymbol{R}_n} & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & -\frac{\sqrt{3}}{2}e^{-i\boldsymbol{k}_{L4}\cdot\boldsymbol{R}_n} & -\frac{1}{2}e^{-i\boldsymbol{k}_{L4}\cdot\boldsymbol{R}_n} & 0 & 0 & 0 & 0
\end{bmatrix}
$$

对于空间群 O_h^5的其它群元亦可用同样方法得到它们的以 $\boldsymbol{k}_L$ 为指标的不可约表示.由上面的计算看出,以布里渊区中对称性越低的点的波矢来标志的空间群的不可约表示的维数越大.如任意点 $\boldsymbol{k}$,波矢群 $G_0(\boldsymbol{k})$只有一个恒等元,波矢星共由 48 个波矢构成,即 $m(R)=48$,这时,以这任意点的 $\boldsymbol{k}$ 来标志的不可约表示就是 48 阶的,即为 48×48 的矩阵.

(2) 求二维正方格子的空间群 C_{4v}^1的不可约表示.

取 $\boldsymbol{k}$ 是布里渊区中的任意点.

由前面的讨论已知该点的波矢星由八个波矢组成,因此,该点的波矢群仅包含群元$\{E|0\}$.所以,$G_0(\boldsymbol{k})$只有一个不可约表示——恒等表示.取空间群 C_{4v}^1 的元$\{E|\boldsymbol{R}_n\}$,仅当 $i=j$ 时,$R_j^{-1}RR_i=E$才成立,所以,$\{E|\boldsymbol{R}_n\}$的不可约表示是对角的.由式(6.4-6)可求得其矩阵元为

$$D^{\boldsymbol{k}}(\{E|\boldsymbol{R}_n\})_{ji}=\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\boldsymbol{R}_j\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}_n}\delta_{i,j}$$

于是,

$$\boldsymbol{D}^{\boldsymbol{k}}(\{E|\boldsymbol{R}_n\})=\begin{bmatrix}\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\boldsymbol{k}_1\cdot\boldsymbol{R}_n} & & & & 0\\ & \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\boldsymbol{k}_2\cdot\boldsymbol{R}_n} & & & \\ & & \ddots & & \\ & & & \ddots & \\ 0 & & & & \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\boldsymbol{k}_8\cdot\boldsymbol{R}_n}\end{bmatrix}$$

其中 $\boldsymbol{k}_i=R_i\boldsymbol{k}$,是波矢星中的波矢.

当群元为$\{R_5|\boldsymbol{R}_n\}$时,使 $R_j^{-1}RR_i\in G_0(\boldsymbol{k})$的要求化作 $R_j^{-1}R_5R_i=\boldsymbol{E}$,亦即 $R_5R_i=R_j$ 时矩阵元不为零.根据表 6.5 得到

$$R_5R_1=R_5,\quad R_5R_2=R_6,\quad R_5R_3=R_7,\quad R_5R_4=R_8,$$
$$R_5R_5=R_1,\quad R_5R_6=R_2,\quad R_5R_7=R_3,\quad R_5R_8=R_4.$$

于是 $\boldsymbol{D}^{k}(\{R_5|\boldsymbol{R}_n\})$可写成 8×8 的矩阵，由式(6.4-6)可将其具体算出：

$$\boldsymbol{D}^{k}(\{R_5|\boldsymbol{R}_n\})=$$

$$\begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & e^{-i\boldsymbol{k}_1\cdot\boldsymbol{R}_n} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & e^{-i\boldsymbol{k}_2\cdot\boldsymbol{R}_n} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & e^{-i\boldsymbol{k}_3\cdot\boldsymbol{R}_n} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & e^{-i\boldsymbol{k}_4\cdot\boldsymbol{R}_n} \\ e^{-i\boldsymbol{k}_5\cdot\boldsymbol{R}_n} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & e^{-i\boldsymbol{k}_6\cdot\boldsymbol{R}_n} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & e^{-i\boldsymbol{k}_7\cdot\boldsymbol{R}_n} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & e^{-i\boldsymbol{k}_8\cdot\boldsymbol{R}_n} & 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

其它各个群元的表示矩阵均可照样写出.

取布里渊区中 Δ 轴上的点 $\boldsymbol{k}_\Delta$.

使 $\boldsymbol{k}_y$ 轴上的点不变的转动操作是 R_1 及 R_8，这两个群元组成 C_2 群，这就是 Δ_y 轴上一点 $\boldsymbol{k}_1$ 的波矢群 $G_0(\boldsymbol{k}_1)$. 由前面已知波矢星包含了四个波矢：

$$R_1\boldsymbol{k}_1=R_8\boldsymbol{k}_1=\boldsymbol{k}_1,\qquad R_2\boldsymbol{k}_1=R_3\boldsymbol{k}_1=\boldsymbol{k}_2,$$
$$R_4\boldsymbol{k}_1=R_5\boldsymbol{k}_1=\boldsymbol{k}_3=-\boldsymbol{k}_1,\qquad R_6\boldsymbol{k}_1=R_7\boldsymbol{k}_1=\boldsymbol{k}_4=-\boldsymbol{k}_2.$$

可见，$G_0(\boldsymbol{k}_1)=G_0(\boldsymbol{k}_3)$，$G_0(\boldsymbol{k}_2)=G_0(\boldsymbol{k}_4)$，其中 $G_0(\boldsymbol{k}_1)=\{R_1,R_8\}$，$G_0(\boldsymbol{k}_2)=\{R_1,R_4\}$，这些群都与 C_2 群同构. 已知

C_2	R_1	R_8
Δ_1	1	1
Δ_2	1	-1

将空间群 C_{4v}^1的点群 C_{4v}按 $G_0(\boldsymbol{k}_1)$作陪集分解，

$$G_0=R_1G_0(\boldsymbol{k}_1)+R_2G_0(\boldsymbol{k}_1)+R_4G_0(\boldsymbol{k}_1)+R_6G_0(\boldsymbol{k}_1)$$

陪集代表元为 $R'_1=R_1, R'_2=R_2, R'_3=R_4, R'_4=R_6$

取空间群的群元 $\{R_5|\boldsymbol{R}_n\}$，求其不可约表示矩阵. 由表 6.5 知，满足 $R'^{-1}_j R_5 R'_i \in G_0(\boldsymbol{k}_1)$ 的仅有四组操作：

$$R_5R'_1=R'_3R_8, R_5R'_2=R'_4R_1, R_5R'_3=R'_1R_8, R_5R'_4=R'_2R_1$$

于是，

$$\boldsymbol{D}^{\boldsymbol{k}_1\Delta_1}(\{R_5|\boldsymbol{R}_n\})=\begin{bmatrix} 0 & 0 & e^{-i\boldsymbol{k}_1\cdot\boldsymbol{R}_n} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & e^{-i\boldsymbol{k}_2\cdot\boldsymbol{R}_n} \\ e^{-i\boldsymbol{k}_3\cdot\boldsymbol{R}_n} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & e^{-i\boldsymbol{k}_4\cdot\boldsymbol{R}_n} & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

其中 $\boldsymbol{k}_j=R'_j\boldsymbol{k}_1$.

$$\boldsymbol{D}^{\boldsymbol{k}_1\Delta_2}(\{R_5|\boldsymbol{R}_n\})=\begin{bmatrix} 0 & 0 & -e^{-i\boldsymbol{k}_1\cdot\boldsymbol{R}_n} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & e^{-i\boldsymbol{k}_2\cdot\boldsymbol{R}_n} \\ -e^{-i\boldsymbol{k}_3\cdot\boldsymbol{R}_n} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & e^{-i\boldsymbol{k}_4\cdot\boldsymbol{R}_n} & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

若将 G_0 按 $G_0(\boldsymbol{k}_2)$ 的陪集展开，则可求得 $\boldsymbol{D}^{\boldsymbol{k}_2 p}(\{R|\boldsymbol{R}_n\})$.

取 $\boldsymbol{k}_1$ 是布里渊区中的对称点 X，即 $\boldsymbol{k}_1=\boldsymbol{j}\dfrac{\pi}{a}$，

波矢群 $G_0(\boldsymbol{k}_1)=\{R_1,R_4,R_5,R_8\}$ 常称之为 X 群，它与 C_{2v} 群同构，已知其特征标表为

C_{2v}	R_1	R_5	R_4	R_8
X_1	1	1	1	1
X_2	1	1	−1	−1
X_3	1	−1	1	−1
X_4	1	−1	−1	1

由图 6.9(e)看到，波矢星由 $\boldsymbol{k}_1, \boldsymbol{k}_2=\boldsymbol{k}\dfrac{\pi}{a}$ 两个波矢组成. 由表

6.5 知，$G_0(\boldsymbol{k}_2)=\{R_1,R_4,R_5,R_8\}=G_0(\boldsymbol{k}_1)$，将 G_0 按 $G_0(\boldsymbol{k}_1)$的陪集分解，

$$G_0=R_1G_0(\boldsymbol{k}_1)+R_2G_0(\boldsymbol{k}_1)$$

陪集代表元 $R'_1=R_1, R'_2=R_2$. 对于群元$\{R_3|\boldsymbol{R}_n\}$来说，满足 $R'^{-1}_jR_3R'_i\in G_0(\boldsymbol{k}_1)$的条件的陪集代表元有 $R_3R'_1=R'_2R_8$，$R_3R'_2=R'_1R_4$，于是得到四个二维的表示，它们分别是：

$$\boldsymbol{D}^{\boldsymbol{k}_1X_1}(\{R_3|\boldsymbol{R}_n\})=\begin{bmatrix}0 & e^{-i\boldsymbol{k}_1\cdot\boldsymbol{R}_n}\\ e^{-i\boldsymbol{k}_2\cdot\boldsymbol{R}_n} & 0\end{bmatrix}$$

$$\boldsymbol{D}^{\boldsymbol{k}_1X_2}(\{R_3|\boldsymbol{R}_n\})=\begin{bmatrix}0 & -e^{-i\boldsymbol{k}_1\cdot\boldsymbol{R}_n}\\ -e^{-i\boldsymbol{k}_2\cdot\boldsymbol{R}_n} & 0\end{bmatrix}$$

$$\boldsymbol{D}^{\boldsymbol{k}_1X_3}(\{R_3|\boldsymbol{R}_n\})=\begin{bmatrix}0 & e^{-i\boldsymbol{k}_1\cdot\boldsymbol{R}_n}\\ -e^{-i\boldsymbol{k}_2\cdot\boldsymbol{R}_n} & 0\end{bmatrix}$$

$$\boldsymbol{D}^{\boldsymbol{k}_1X_4}(\{R_3|\boldsymbol{R}_n\})=\begin{bmatrix}0 & -e^{-i\boldsymbol{k}_1\cdot\boldsymbol{R}_n}\\ e^{-i\boldsymbol{k}_2\cdot\boldsymbol{R}_n} & 0\end{bmatrix}$$

其中 $\boldsymbol{k}_j=R'_j\boldsymbol{k}_1$

若将 G_0 按 $G_0(\boldsymbol{k}_2)$的陪集展开，又可得到四个二维的不可约表示 $\boldsymbol{D}^{\boldsymbol{k}_2X_i}(\{R_3|\boldsymbol{R}_n\})$，其中 $i=1,2,3,4$.

当 $\boldsymbol{k}$ 取在布里渊区中的 Γ 点及 M 点时，波矢群 $G_0(\boldsymbol{k})$就是空间群 G 的点群 G_0，于是有

$$\boldsymbol{D}^{\boldsymbol{k}p}(\{R|\boldsymbol{R}_n\})=e^{-i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}_n}\boldsymbol{D}^p(R)$$

其中 $\boldsymbol{D}^p(R)$是 G_0 的不可约表示矩阵，对于 Γ 点以 $\boldsymbol{k}=0$ 代入，这样，空间群的不可约表示就是点群 G_0 的不可约表示. 对于 M 点，以 $\boldsymbol{k}=\boldsymbol{j}\dfrac{\pi}{a}+\boldsymbol{k}\dfrac{\pi}{a}$代入即可.

§6.5 非简单空间群的不可约表示

非简单空间群 G 的群元，不是都可以写为转动算符与平移算

符的乘积的.因此,非简单空间群 G 不是平移群 T 与其点群 G_0 的半直积群.但是,平移群 T 仍是非简单空间群 G 的不变子群,因此,便有可能从较小的群的不可约表示来导出群 G 的不可约表示.

§6.5.1 波矢群与波矢星

波矢群 $G(\boldsymbol{k})$ 非简单空间群 G 的群元中,所有满足

$$R\boldsymbol{k}=\boldsymbol{k}+\boldsymbol{G}_h \tag{6.5-1}$$

的群元 $\{R|\boldsymbol{t}_R\}$ 的集合组成的群就称为**波矢群**,记作 $G(\boldsymbol{k})$.波矢群 $G(\boldsymbol{k})$ 是非简单空间群 G 的子群,$G(\boldsymbol{k})$ 也是个空间群,平移群 T 是它的不变子群.当波矢群 $G(\boldsymbol{k})$ 所有元的平移部分均为零时,由其转动部分 $\{R|O\}$ 构成的群就是波矢点群 $G_0(\boldsymbol{k})$,$G_0(\boldsymbol{k})$ 是空间群 G 的点群 G_0 的子群.

波矢点群 $G_0(\boldsymbol{k})$ 是波矢群 $G(\boldsymbol{k})$ 的点群.若以 $g(\boldsymbol{k})$ 及 $g_0(\boldsymbol{k})$ 分别表示波矢群 $G(\boldsymbol{k})$ 及波矢点群 $G_0(\boldsymbol{k})$ 的阶,由式(6.2-21),得 $g(\boldsymbol{k})=g_0(\boldsymbol{k})N$.

将空间群 G 按波矢群 $G(\boldsymbol{k})$ 的左陪集分解,得到 $m(\boldsymbol{k})$ 个陪集代表元,这些陪集代表元都具有 $\{R_i|\boldsymbol{\tau}_i\}$ 的形式.且

$$m(\boldsymbol{k})=\frac{g}{g(\boldsymbol{k})}=\frac{g_0N}{g_0(\boldsymbol{k})N}=\frac{g_0}{g_0(\boldsymbol{k})} \tag{6.5-2}$$

与简单空间群一样,可以定义布里渊区的一般点及对称点、对称轴、对称面.若布里渊区中某点的波矢群 $G(\boldsymbol{k})$ 是平移群 T,这个点就称为一般点,若 $G(\boldsymbol{k})$ 是大于平移群 T 的空间群,则这个点就称为对称点.若布里渊区中某轴上或面上的点都具有相同的大于平移群 T 的波矢群 $G(\boldsymbol{k})$,则这些轴和面就分别称为对称轴和对称面.波矢群 $G(\boldsymbol{k})$ 的阶越大的点、轴、面的对称性越高.如果非简单空间群与简单空间群具有相同的布拉维格及点群 G_0,则它

们都具有完全相同的对称点、轴及面.

所有满足方程

$$e^{-\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}_n}=1 \tag{6.5-3}$$

的晶格平移算符$\{E|\boldsymbol{R}_n\}$的集合组成群,记作 $T(\boldsymbol{k})$,这个群是平移群 T 的子群,也是波矢群 $G(\boldsymbol{k})$的子群.下面将证明,平移群 $T(\boldsymbol{k})$是波矢群 $G(\boldsymbol{k})$的正规子群.任取属于波矢群 $G(\boldsymbol{k})$而不属于平移群 $T(\boldsymbol{k})$的群元$\{R'|\boldsymbol{t}'\}$,作平移群 $T(\boldsymbol{k})$的任意元$\{E|\boldsymbol{R}_n\}$的共轭元:

$$\{R'|\boldsymbol{t}'\}\{E|\boldsymbol{R}_n\}\{R'|\boldsymbol{t}'\}^{-1}=\{E|R'\boldsymbol{R}_n\}$$

$$e^{-\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot R'\boldsymbol{R}_n}=e^{-\mathrm{i}R'^{-1}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}_n}=e^{-\mathrm{i}(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{G}_h)\cdot\boldsymbol{R}_n}$$

上面最后一步利用了式(6.5-1).由于 $\boldsymbol{G}_h\cdot\boldsymbol{R}_n=2\pi\mu$,$\mu$ 是整数,故 $\exp(-\mathrm{i}\boldsymbol{G}_h\cdot\boldsymbol{R}_n)=1$,于是上式变成

$$e^{-\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}'\boldsymbol{R}_n}=e^{-\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}_n}=1$$

这个结果表明,$\{E|R'\boldsymbol{R}_n\}$是平移群 $T(\boldsymbol{k})$的一个元.因此,$T(\boldsymbol{k})$是 $G(\boldsymbol{k})$的正规子群.波矢群 $G(\boldsymbol{k})$的商群 $G(\boldsymbol{k})/T(\boldsymbol{k})$的群元都可表为$\{R|\boldsymbol{t}\}T(\boldsymbol{k})$的形式,单位元就是$\{E|0\}T(\boldsymbol{k})$.

波矢星 令$\{R_i|\boldsymbol{\tau}_i\}$是空间群 G 按波矢群$G(\boldsymbol{k})$的左陪集分解的陪集代表元,$i=1,2,\cdots,m(\boldsymbol{k})$.以 R_i 作用于波矢 $\boldsymbol{k}$ 上,得

$$\boldsymbol{k}_i=R_i\boldsymbol{k} \tag{6.5-4}$$

这 $m(\boldsymbol{k})$个波矢 $\boldsymbol{k}_i$ 的集合就称为**波矢星**.

§6.5.2 非简单空间群的不可约表示

与简单空间群的情形相似,在这里,也是以定理的形式给出非简单空间群的不可约表示[11][12].

定理一 设 $\boldsymbol{k}$ 是简约布里渊区中的波矢量,$\{R_i|\boldsymbol{\tau}_i\}$是非简单空间群 G 按波矢群$G(\boldsymbol{k})$的左陪集分解的陪集代表元,$i=1,2,$

$\cdots, m(\boldsymbol{k})$. 令 $D^{p}_{G(\boldsymbol{k})}$是波矢群 $G(\boldsymbol{k})$的一个 l_p 维的不可约幺正表示,这个表示满足

$$\boldsymbol{D}^{p}_{G(\boldsymbol{k})}(\{E|\boldsymbol{R}_n\}) = \exp(-\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}_n)\boldsymbol{D}^{p}_{G(\boldsymbol{k})}(\{E|0\}) \qquad (6.5-5)$$

式中$\{E|\boldsymbol{R}_n\}$是平移群 T 的任意元. 那么,必相应存在非简单空间群 G 的一个 $l_p m(\boldsymbol{k})$维的不可约幺正表示 D^{kp}_G,其矩阵元为

$$D^{kp}_G(\{R|\boldsymbol{\tau}_R+\boldsymbol{R}_n\})_{jt,is} = \begin{cases} D^{p}_{G(\boldsymbol{k})}(\{R_j|\boldsymbol{\tau}_j\}^{-1}\{R|\boldsymbol{\tau}_R\}\{R_i|\boldsymbol{\tau}_i\})_{t,s}\mathrm{e}^{-\mathrm{i}R_j\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}_n} \\ \quad 当\{R_j|\boldsymbol{\tau}_j\}^{-1}\{R|\boldsymbol{\tau}_R\}\{R_i|\boldsymbol{\tau}_i\}\in G(\boldsymbol{k})时 \\ 0 \quad 其它情况 \end{cases} \qquad (6.5-6)$$

式中 $j,i=1,2,\cdots,m(\boldsymbol{k}),t,s=1,2,\cdots,l_p$. 当 $\boldsymbol{k}$ 取遍简约布里渊区的不同的波矢星中各个允许取的值时,就可以从式(6.5-5)及(6.5-6)求得非简单空间群 G 的所有不等价的不可约幺正表示.

证明: 首先证明由定理给出的 D^{kp}_G 是非简单空间群G 的一个表示. 已知

$$\begin{aligned}\{R|\boldsymbol{\tau}_R+\boldsymbol{R}_n\}\{R'|\boldsymbol{\tau}_{R'}+\boldsymbol{R}'_n\} &= \{RR'|R(\boldsymbol{\tau}_{R'}+\boldsymbol{R}'_n)+\boldsymbol{\tau}_R+\boldsymbol{R}_n\} \\ &= \{RR'|(R\boldsymbol{\tau}_{R'}+\boldsymbol{\tau}_R)+(R\boldsymbol{R}'_n+\boldsymbol{R}_n)\}\end{aligned} \qquad (6.5-7)$$

$$\begin{aligned}&\sum_{m,u} D^{kp}_G(\{R|\boldsymbol{\tau}_R+\boldsymbol{R}_n\})_{jt,mu}D^{kp}(\{R'|\boldsymbol{\tau}_{R'}+\boldsymbol{R}'_n\})_{mu,is} \\ &= \sum_{m,u} D^{p}_{G(\boldsymbol{k})}(\{R_j|\boldsymbol{\tau}_j\}^{-1}\{R|\boldsymbol{\tau}_R\}\{R_m|\boldsymbol{\tau}_m\})_{t,u}\cdot \\ &\quad D^{p}_{G(\boldsymbol{k})}(\{R_m|\boldsymbol{\tau}_m\}^{-1}\{R'|\boldsymbol{\tau}_{R'}\}\{R_i|\boldsymbol{\tau}_i\})_{u,s}\exp[-\mathrm{i}(R_j\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}_n+R_m\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}'_n)] \\ &\qquad 当\{R_j|\boldsymbol{\tau}_j\}^{-1}\{R|\boldsymbol{\tau}_R\}\{R_m|\boldsymbol{\tau}_m\}及\{R_m|\boldsymbol{\tau}_m\}^{-1}\{R'|\boldsymbol{\tau}_{R'}\}\{R_i|\boldsymbol{\tau}_i\} \\ &\qquad\qquad 为\ G(\boldsymbol{k})的元时\end{aligned}$$

式中 $D^{kp}_G(\{R|\boldsymbol{\tau}_R+\boldsymbol{R}_n\})_{jt,mu}$不为零的条件表明,

$$R_j^{-1}RR_m\boldsymbol{k}=\boldsymbol{k}$$

所以,$R_m\boldsymbol{k}=R^{-1}R_j\boldsymbol{k}$. 对 $D^{kp}_G(\{R'|\boldsymbol{\tau}_{R'}+\boldsymbol{R}'_n\})_{mu,is}$亦有类似的关系. 这些关系表明,$R_m$ 不是任意的,只要矩阵元已取定,R_m 则

被唯一确定.这样,上式对 m 的求和就只有一项了.经运算后,上式就变为

$$
\begin{aligned}
&\sum_{m,u} D_G^{kp}(\{R \mid \boldsymbol{\tau}_R + \boldsymbol{R}_n\})_{jt,mu} D_G^{kp}(\{R' \mid \boldsymbol{\tau}_{R'} + \boldsymbol{R}'_n\})_{mu,is} \\
&= D_{G(\boldsymbol{k})}^p(\{R_j \mid \boldsymbol{\tau}_j\}^{-1}\{RR' \mid R\boldsymbol{\tau}_{R'} + \boldsymbol{\tau}_R\}\{R_i \mid \boldsymbol{\tau}_i\})_{t,s} e^{-iR_j\boldsymbol{k}\cdot(\boldsymbol{R}_n + R\boldsymbol{R}'_n)} \\
&= D_G^{kp}(\{RR' \mid (R\boldsymbol{\tau}_{R'} + \boldsymbol{\tau}_R) + (R\boldsymbol{R}'_n + \boldsymbol{R}_n)\})_{jt,is} \\
&= D_G^{kp}(\{R \mid \boldsymbol{\tau}_R + \boldsymbol{R}_n\}\{R' \mid \boldsymbol{\tau}_{R'} + \boldsymbol{R}'_n\})_{jt,is}
\end{aligned}
$$

现在证明 D_G^{kp} 是非简单空间群 G 的不可约表示.由式(6.5-6)得到相应的特征标为

$$
\begin{aligned}
\chi_G^{kp}(\{R \mid \boldsymbol{\tau}_R + \boldsymbol{R}_n\}) &= \sum_{j,t} D_G^{kp}(\{R \mid \boldsymbol{\tau}_R + \boldsymbol{R}_n\})_{jt,jt} \\
&= \sum_{j,t} D_{G(\boldsymbol{k})}^p(\{R_j \mid \boldsymbol{\tau}_j\}^{-1}\{R \mid \boldsymbol{\tau}_R\}\{R_j \mid \boldsymbol{\tau}_j\})_{t,t} e^{-iR_j\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}_n}.
\end{aligned}
\tag{6.5-8}
$$

由于 $D_{G(\boldsymbol{k})}^p$ 满足式(6.5-5),故上式中的指数因子可以写成为

$$
e^{-i\boldsymbol{k}\cdot R_j^{-1}\boldsymbol{R}_n}\boldsymbol{D}_{G(\boldsymbol{k})}^p(\{E \mid 0\}) = \boldsymbol{D}_{G(\boldsymbol{k})}^p(\{E \mid R_j^{-1}\boldsymbol{R}_n\})
$$

或

$$
e^{-i\boldsymbol{k}\cdot R_j^{-1}\boldsymbol{R}_n} = D_{G(\boldsymbol{k})}^p(\{E \mid R_j^{-1}\boldsymbol{R}_n\})_{t,t}.
$$

将此代回式(6.5-8),得

$$
\begin{aligned}
&\chi_G^{kp}(\{R \mid \boldsymbol{\tau}_R + \boldsymbol{R}_n\}) \\
&\quad = \sum_{j,t} D_{G(\boldsymbol{k})}^p(\{E \mid R_j^{-1}\boldsymbol{R}_n\})_{t,t} D_{G(\boldsymbol{k})}^p(\{R_j \mid \boldsymbol{\tau}_j\}^{-1}\{R \mid \boldsymbol{\tau}_R\}\{R_j \mid \boldsymbol{\tau}_j\})_{t,t} \\
&\quad = \sum_{j,t} D_{G(\boldsymbol{k})}^p(\{E \mid R_j^{-1}\boldsymbol{R}_n\}\{R_j \mid \boldsymbol{\tau}_j\}^{-1}\{R \mid \boldsymbol{\tau}_R\}\{R_j \mid \boldsymbol{\tau}_j\})_{t,t} \\
&\quad = \sum_{j,t} D_{G(\boldsymbol{k})}^p(\{R_j \mid \boldsymbol{\tau}_j\}^{-1}\{R \mid \boldsymbol{\tau}_R + \boldsymbol{R}_n\}\{R_j \mid \boldsymbol{\tau}_j\})_{t,t} \\
&\quad = \sum_{j} \chi_{G(\boldsymbol{k})}^p(\{R_j \mid \boldsymbol{\tau}_j\}^{-1}\{R \mid \boldsymbol{\tau}_R + \boldsymbol{R}_n\}\{R_j \mid \boldsymbol{\tau}_j\})
\end{aligned}
$$

求和是对所有陪集代表元 $\{R_j \mid \boldsymbol{\tau}_j\}$ 进行,群元

$$\{R_j | \boldsymbol{\tau}_j\}^{-1}\{R | \boldsymbol{\tau}_R + \boldsymbol{R}_n\}\{R_j | \boldsymbol{\tau}_j\} \in G(\boldsymbol{k}).$$

$$\sum_{\{R | \tau_R + \boldsymbol{R}_n\} \in G} \left| \chi_G^{kp}(\{R | \boldsymbol{\tau}_R + \boldsymbol{R}_n\}) \right|^2 =$$

$$\sum_{R \in G_0} \sum_{\boldsymbol{R}_n \in T} \sum_{j=1}^{m(\boldsymbol{k})} \left| \chi_{G(\boldsymbol{k})}^{p}(\{R_j | \boldsymbol{\tau}_j\}^{-1}\{R | \boldsymbol{\tau}_R + \boldsymbol{R}_n\}\{R_j | \boldsymbol{\tau}_j\}) \right|^2 \tag{6.5-9}$$

由于特征标是类的函数，所以

$$\sum_{j=1}^{m(\boldsymbol{k})} \chi_{G(\boldsymbol{k})}^{p}(\{R_j | \boldsymbol{\tau}_j\}^{-1}\{R | \boldsymbol{\tau}_R + \boldsymbol{R}_n\}\{R_j | \boldsymbol{\tau}_j\})$$
$$= m(\boldsymbol{k})\, \chi_{G(\boldsymbol{k})}^{p}(\{R' | \boldsymbol{\tau}_{R'} + \boldsymbol{R}'_n\})$$

其中$\{R' | \boldsymbol{\tau}_{R'} + \boldsymbol{R}'_n\} = \{R_j | \boldsymbol{\tau}_j\}^{-1}\{R | \boldsymbol{\tau}_R + \boldsymbol{R}_n\}\{R_j | \boldsymbol{\tau}_j\} \in G(\boldsymbol{k})$
于是，式(6.5－9)变成

$$\sum_{G} \left|\chi^{kp}(\{R | \boldsymbol{\tau}_R + \boldsymbol{R}_n\})\right|^2 = m(\boldsymbol{k}) \sum_{G(\boldsymbol{k})} \left| \chi_{G(\boldsymbol{k})}^{p}(\{R' | \boldsymbol{\tau}_{R'} + \boldsymbol{R}'_n\}) \right|^2$$
$$= m(\boldsymbol{k}) g(\boldsymbol{k}) = g$$

群 G 的不可约表示 D_G^{kp} 是 $l_p m(\boldsymbol{k})$维的，取所有不等价不可约表示的维数的平方和.

$$\sum_{\boldsymbol{k}} \sum_{p} [l_p m(\boldsymbol{k})]^2 = \sum_{\boldsymbol{k}} g_0(\boldsymbol{k}) m(\boldsymbol{k})^2 = \sum_{\boldsymbol{k}} g_0 m(\boldsymbol{k})$$
$$= g_0 \sum_{\boldsymbol{k}} m(\boldsymbol{k}) = g_0 N = g$$

因此，利用**定理一**求出的非简单空间群 G 的不可约表示 D_G^{kp} 就是群 G 的全部不等价的不可约表示. 在证明过程中应用了等式

$$\sum_{p} l_p^2 = g_0(\boldsymbol{k})$$

这个等式的证明可在参考书目[12]的第 238 页中找到.

波矢群 $G(\boldsymbol{k})$的满足式(6.5－5)的不可约表示 $D_{G(\boldsymbol{k})}^{p}$ 称为 $G(\boldsymbol{k})$群的**关涉表示**(relevant representations). 所以，并不是所有的群 $G(\boldsymbol{k})$的不可约表示都是关涉的.

§6.4.2 的**定理二**可以立即推广到非简单空间群的情况. 这时,只要将 $G_0(\boldsymbol{k})$ 用 $G(\boldsymbol{k})$ 来代替, $D^p_{G_0(\boldsymbol{k})}$ 用关涉表示 $D^p_{G(\boldsymbol{k})}$ 来代替,函数变换算符 $P_{\{R_i|0\}}$ 用 $P_{\{R_i|\boldsymbol{\tau}_i\}}$ 来代替.

由于波矢群 $G(\boldsymbol{k})$ 仍然是一个很大的群,所以仍需从更小的群的不可约表示来导出波矢群 $G(\boldsymbol{k})$ 的不可约关涉表示 $D^p_{G(\boldsymbol{k})}$.

定理二 如果 $\{R|\boldsymbol{\tau}_R+\boldsymbol{R}_n\}$ 及 $\{R'|\boldsymbol{\tau}_{R'}+\boldsymbol{R}_{n'}\}$ 是波矢群 $G(\boldsymbol{k})$ 的两个元,且满足

$$\exp[-\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot(R\boldsymbol{\tau}_{R'}-\boldsymbol{\tau}_{R'})]=1 \tag{6.5-10}$$

那么, $G(\boldsymbol{k})$ 的每一个元 $\{R|\boldsymbol{\tau}_R+\boldsymbol{R}_n\}$ 都必相应地存在由下式决定的矩阵,

$$\boldsymbol{D}^p_{G(\boldsymbol{k})}(\{R|\boldsymbol{\tau}_R+\boldsymbol{R}_n\})=\exp[-\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot(\boldsymbol{\tau}_R+\boldsymbol{R}_n)]\boldsymbol{D}^p_{G_0(\boldsymbol{k})}(\{R|0\}) \tag{6.5-11}$$

式中 $D^p_{G_0(\boldsymbol{k})}$ 是波矢点群 $G_0(\boldsymbol{k})$ 的一个不可约幺正表示. 由式(6.5-11)确定的矩阵集构成了波矢群 $G(\boldsymbol{k})$ 的一个幺正的不可约的关涉表示. 而且,群 $G(\boldsymbol{k})$ 的全部不等价的不可约的关涉表示都可以用这种办法,通过群 $G_0(\boldsymbol{k})$ 的所有不等价的不可约表示求得.

证明: 令 $\{R|\boldsymbol{\tau}_R+\boldsymbol{R}_n\}$ 及 $\{R'|\boldsymbol{\tau}_{R'}+\boldsymbol{R}_{n'}\}$ 是群 $G(\boldsymbol{k})$ 的两个任意元,根据式(6.5-11),得

$$\begin{aligned}&D^p_{G(\boldsymbol{k})}(\{R|\boldsymbol{\tau}_R+\boldsymbol{R}_n\})\boldsymbol{D}^p_{G(\boldsymbol{k})}(\{R'|\boldsymbol{\tau}_{R'}+\boldsymbol{R}_{n'}\})\\&\quad=\exp[-\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot(\boldsymbol{\tau}_R+\boldsymbol{R}_n+\boldsymbol{\tau}_{R'}+\boldsymbol{R}_{n'})]\boldsymbol{D}^p_{G_0(\boldsymbol{k})}(\{RR'|0\})\end{aligned} \tag{6.5-12}$$

另方面

$$\begin{aligned}\boldsymbol{D}^p_{G(\boldsymbol{k})}(\{R|\boldsymbol{\tau}_R+\boldsymbol{R}_n\}\{R'|\boldsymbol{\tau}_{R'}+\boldsymbol{R}_{n'}\})=\exp[-\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot(\boldsymbol{\tau}_R+\boldsymbol{R}_n+R\boldsymbol{\tau}_{R'}\\+R\boldsymbol{R}_{n'})]\boldsymbol{D}^p_{G_0(\boldsymbol{k})}(\{RR'|0\})\end{aligned} \tag{6.5-13}$$

由式(6.5-10)得 $\exp(-\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot R\boldsymbol{\tau}_{R'})=\exp(-\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{\tau}_{R'})$. 因为 $\boldsymbol{k}\cdot R\boldsymbol{R}_{n'}=R^{-1}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}_{n'}=(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{G}_h)\cdot\boldsymbol{R}_{n'}=\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}_{n'}+2\pi\mu$,且其中 μ 是

整数，于是，

$$e^{-i\boldsymbol{k}\cdot R\boldsymbol{R}_{n'}}=e^{-i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}_{n'}}e^{-i\boldsymbol{G}_h\cdot\boldsymbol{R}_{n'}}=e^{-i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}_{n'}}$$

以上面的结果代入式(6.5－13)的右边后，便与式(6.5－12)的右边完全一样，所以，式(6.5－13)及式(6.5－12)的左边亦应相等，于是，

$$\begin{aligned}&\boldsymbol{D}^{p}_{G(\boldsymbol{k})}(\{R\mid\boldsymbol{\tau}_R+\boldsymbol{R}_n\})\boldsymbol{D}^{p}_{G(\boldsymbol{k})}(\{R'\mid\boldsymbol{\tau}_{R'}+\boldsymbol{R}_{n'}\})\\&=\boldsymbol{D}^{p}_{G(\boldsymbol{k})}(\{R\mid\boldsymbol{\tau}_R+\boldsymbol{R}_n\}\{R'\mid\boldsymbol{\tau}_{R'}+\boldsymbol{R}_{n'}\})\end{aligned}$$

这就证明了 $D^{p}_{G(\boldsymbol{k})}$是波矢群 $G(\boldsymbol{k})$的表示.

取波矢群 $G(\boldsymbol{k})$的元$\{E\mid\boldsymbol{R}_n\}$，由式(6.5－11)得

$$\begin{aligned}\boldsymbol{D}^{p}_{G(\boldsymbol{k})}(\{E\mid\boldsymbol{R}_n\})&=\exp(-i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}_n)\boldsymbol{D}^{p}_{G_0(\boldsymbol{k})}(\{E\mid 0\})\\&=\exp(-i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}_n)\boldsymbol{D}^{p}_{G(\boldsymbol{k})}(\{E\mid 0\})\end{aligned}$$

上式表明，$D^{p}_{G(\boldsymbol{k})}$是满足式(6.5－5)的波矢群 $G(\boldsymbol{k})$的关涉表示．显然，如果 $D^{p}_{G_0(\boldsymbol{k})}$是幺正的不可约表示，则 $D^{p}_{G(\boldsymbol{k})}$亦是幺正的不可约表示．当波矢点群 $G_0(\boldsymbol{k})$的不等价的不可约表示的维数平方和为 $g_0(\boldsymbol{k})$时，波矢群 $G(\boldsymbol{k})$的不等价不可约表示的维数平方和亦必为 $g_0(\boldsymbol{k})$．这个结果表明，由**定理二**求出的 $D^{p}_{G(\boldsymbol{k})}$就是波矢群 $G(\boldsymbol{k})$的全部不等价的不可约的关涉表示．

如果 $\boldsymbol{k}$ 是简约布里渊区内的点，那么，式(6.5－10)的条件就能得到满足．因为，式(6.5－10)可重新写成为

$$e^{-iR^{-1}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{\tau}_{R'}}=e^{-i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{\tau}_{R'}}\qquad(6.5-14)$$

其中 $R^{-1}\in G_0(\boldsymbol{k})$，因此，$R'\boldsymbol{k}=\boldsymbol{k}+\boldsymbol{G}_h$，当 $\boldsymbol{k}$ 为简约布里渊区内的点时，$\boldsymbol{G}_h=0$，因此，式(6.5－14)总成立．这种点的波矢群 $G(\boldsymbol{k})$的不可约关涉表示就可以从波矢点群 $G_0(\boldsymbol{k})$的不可约表示求得．如果简约布里渊区界面上的某些点的 $\boldsymbol{k}$ 不满足式(6.5－14)的要求，就必须用另外的方法来求波矢群 $G(\boldsymbol{k})$的关涉表示．

定理三 令 $D^p_{G(\boldsymbol{k})/T(\boldsymbol{k})}$是商群 $G(\boldsymbol{k})/T(\boldsymbol{k})$的一个不可约幺正表示,对于每一个由格矢平移构成的陪集$\{E|\boldsymbol{R}_n\}T(\boldsymbol{k})$,这个表示满足

$$\boldsymbol{D}^p_{G(\boldsymbol{k})/T(\boldsymbol{k})}(\{E|\boldsymbol{R}_n\}T(\boldsymbol{k})) = \exp(-\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}_n)\boldsymbol{D}^p_{G(\boldsymbol{k})/T(\boldsymbol{k})}(\{E|0\}T(\boldsymbol{k})) \tag{6.5-15}$$

于是,波矢群 $G(\boldsymbol{k})$的每一个元$\{R|\boldsymbol{\tau}_R+\boldsymbol{R}_n\}$都存在一个由下式确定的矩阵,

$$\boldsymbol{D}^p_{G(\boldsymbol{k})}(\{R|\boldsymbol{\tau}_R+\boldsymbol{R}_n\}) = \boldsymbol{D}^p_{G(\boldsymbol{k})/T(\boldsymbol{k})}(\{R|\boldsymbol{\tau}_R+\boldsymbol{R}_n\}T(\boldsymbol{k})) \tag{6.5-16}$$

这些矩阵的集合形成群 $G(\boldsymbol{k})$的一个幺正的不可约的关涉表示.而且,$G(\boldsymbol{k})$的每一个关涉表示都可用这种方法得到.

证明: 取群 $G(\boldsymbol{k})$的任两个元$\{R|\boldsymbol{\tau}_R+\boldsymbol{R}_n\}$及$\{R'|\boldsymbol{\tau}_{R'}+\boldsymbol{R}_{n'}\}$,由式(6.5-16)得

$$\begin{aligned}
&\boldsymbol{D}^p_{G(\boldsymbol{k})}(\{R|\boldsymbol{\tau}_R+\boldsymbol{R}_n\})\boldsymbol{D}^p_{G(\boldsymbol{k})}(\{R'|\boldsymbol{\tau}_{R'}+\boldsymbol{R}_{n'}\})\\
&=\boldsymbol{D}^p_{G(\boldsymbol{k})/T(\boldsymbol{k})}(\{R|\boldsymbol{\tau}_R+\boldsymbol{R}_n\}T(\boldsymbol{k})\cdot\{R'|\boldsymbol{\tau}_{R'}+\boldsymbol{R}_{n'}\}T(\boldsymbol{k}))\\
&=\boldsymbol{D}^p_{G(\boldsymbol{k})/T(\boldsymbol{k})}(\{R|\boldsymbol{\tau}_R+\boldsymbol{R}_n\}\{R'|\boldsymbol{\tau}_{R'}+\boldsymbol{R}_{n'}\}T(\boldsymbol{k}))\\
&=\boldsymbol{D}^p_{G(\boldsymbol{k})}(\{R|\boldsymbol{\tau}_R+\boldsymbol{R}_n\}\{R'|\boldsymbol{\tau}_{R'}+\boldsymbol{R}_{n'}\})
\end{aligned}$$

所以,$D^p_{G(\boldsymbol{k})}$是群 $G(\boldsymbol{k})$的表示.

$$\sum_{G(\boldsymbol{k})}|\chi^p_{G(\boldsymbol{k})}(\{R|\boldsymbol{\tau}_R+\boldsymbol{R}_n\})|^2 = t(\boldsymbol{k})\sum_{G(\boldsymbol{k})/T(\boldsymbol{k})}|\chi^p_{G(\boldsymbol{k})/T(\boldsymbol{k})}(\{R|\boldsymbol{\tau}_R+\boldsymbol{R}_n\}T(\boldsymbol{k}))|^2$$

式中 $t(\boldsymbol{k})$是平移群 $T(\boldsymbol{k})$的阶,商群 $G(\boldsymbol{k})/T(\boldsymbol{k})$的阶是 $g(\boldsymbol{k})/t(\boldsymbol{k})$.由于$\chi^p_{G(\boldsymbol{k})/T(\boldsymbol{k})}$是商群 $G(\boldsymbol{k})/T(\boldsymbol{k})$的不可约表示,因此,上式右边的求和应等于商群 $G(\boldsymbol{k})/T(\boldsymbol{k})$的阶.这样,上式就可写成

$$\sum_{G(\boldsymbol{k})}|\chi^p_{G(\boldsymbol{k})}(\{R|\boldsymbol{\tau}_R+\boldsymbol{R}_n\})|^2 = t(\boldsymbol{k})(g(\boldsymbol{k})/t(\boldsymbol{k})) = g(\boldsymbol{k})$$

所以,$D^p_{G(\boldsymbol{k})}$是不可约表示.

由式(6.5-16)及(6.5-15),有

$$\begin{aligned}\boldsymbol{D}^p_{G(\boldsymbol{k})}(\{E\mid\boldsymbol{R}_n\}) &= \boldsymbol{D}^p_{G(\boldsymbol{k})/T(\boldsymbol{k})}(\{E\mid\boldsymbol{R}_n\}T(\boldsymbol{k}))\\ &= e^{-ik\cdot\boldsymbol{R}_n}D^p_{G(\boldsymbol{k})/T(\boldsymbol{k})}(\{E\mid 0\}T(\boldsymbol{k}))\\ &= e^{-ik\cdot\boldsymbol{R}_n}\boldsymbol{D}^p_{G(\boldsymbol{k})}(\{E\mid 0\})\end{aligned}$$

上式表明 $D^p_{G(\boldsymbol{k})}$是群 $G(\boldsymbol{k})$的满足式(6.5-5)的关涉表示.

满足式(6.5-15)的表示 $D^p_{G(\boldsymbol{k})/T(\boldsymbol{k})}$称作商群 $G(\boldsymbol{k})/T(\boldsymbol{k})$的关涉表示.一般说来,商群 $G(\boldsymbol{k})/T(\boldsymbol{k})$的不可约表示不一定是满足式(6.5-15)的关涉表示.对于布里渊区中的对称点、对称轴、对称面,商群 $G(\boldsymbol{k})/T(\boldsymbol{k})$的阶大大小于波矢群 $G(\boldsymbol{k})$的阶.所以,商群 $G(\boldsymbol{k})/T(\boldsymbol{k})$的不可约表示比较容易得到.但是,当式(6.5-10)不成立时,商群 $G(\boldsymbol{k})/T(\boldsymbol{k})$的结构就会十分复杂,构造这些群的特征标表的方法可以在有关的参考资料中找到[12].现在,每一个非简单空间群的不可约表示的特征标表都已算出,可在有关的参考书中找到[13].

§6.5.3 金刚石结构的空间群 O_h^7的不可约表示的特征标

金刚石结构是由两个面心立方格子相对移一个矢量 $\boldsymbol{\tau}=\frac{a}{4}(1,1,1)$而成,$a$ 是金刚石结构的单胞的边长;两个分格子是由相同的原子核(如硅、锗)构成的.金刚石结构的简约布里渊区已在图 6.10(b)示出,各对称点、轴、面与空间群 O_h^5的完全相同.

若 $\boldsymbol{k}$ 是布里渊区内的点,波矢群 $G(\boldsymbol{k})$的不等价不可约关涉表示可直接由波矢点群 $G_0(\boldsymbol{k})$得到,在此不一一列出.下面仅列出某些不能利用式(6.5-11)求出的群 $G(\boldsymbol{k})$的不可约关涉表示.

S 轴上的波矢为 $\boldsymbol{k}=\frac{\pi}{a}(\frac{\kappa}{2},\frac{\kappa}{2},2)$,$0<\kappa\leqslant 1$,波矢点群

$G_0(\boldsymbol{k}_S)=\{E, Ic_{2x\bar{y}}, c_{2xy}, Ic_{2z}\}=C_{2v}$. 波矢群 $G(\boldsymbol{k}_S)$ 的商群 $G(\boldsymbol{k}_S)/T$ 的陪集代表元为：$\{E|0\}$，$\{Ic_{2x\bar{y}}|0\}$，$\{c_{2xy}|\boldsymbol{\tau}_1\}$，$\{Ic_{2z}|\boldsymbol{\tau}_1\}$. 我们发现，$C_{2v}$的群元中，$E$ 及 $Ic_{2x\bar{y}}$ 作用于波矢 $\boldsymbol{k}_S$ 上，满足式(6.5-10)，而 c_{2xy}及Ic_{2z}则不满足. 在作了一点修改后[19]，可用下式直接从 $G_0(\boldsymbol{k}_S)$的不可约表示求出 $G(\boldsymbol{k}_S)$的不可约关涉表示.

$$\boldsymbol{D}^p_{G(\boldsymbol{k}_S)}(\{R|\boldsymbol{\tau}_R+\boldsymbol{R}_n\})=\exp[-\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot(\boldsymbol{t}_R+\boldsymbol{R}_n)]\boldsymbol{D}^p_{G_0(\boldsymbol{k}_S)}(\{R|0\})$$

其中
$$\boldsymbol{t}_R=\begin{cases}0 & \text{对于 } R \text{ 为} E \text{ 及 } Ic_{2x\bar{y}}\\ \dfrac{1}{2}\boldsymbol{a}_1 & \text{对于 } R \text{ 为 } Ic_{2z} \text{及 } c_{2xy}\end{cases}$$

对称点 W 的波矢为 $\boldsymbol{k}=\dfrac{\pi}{a}(0,1,2)$，波矢点群是 D_{2d}. 商群 $G(\boldsymbol{k}_W)/T$的陪集代表元有：$\{E|0\}$，$\{c_{2y}|0\}$，$\{Ic_{4z}|0\}$，$\{Ic_{4z}^{-1}|0\}$，$\{Ic_{2x}|\boldsymbol{\tau}_1\}$，$\{Ic_{2z}|\boldsymbol{\tau}_1\}$，$\{c_{2xy}|\boldsymbol{\tau}_1\}$，$\{c_{2x\bar{y}}|\boldsymbol{\tau}_1\}$. 由于 $\boldsymbol{a}_1=\dfrac{a}{2}\boldsymbol{i}+\dfrac{a}{2}\boldsymbol{j}$，$\boldsymbol{a}_2=\dfrac{a}{2}\boldsymbol{i}+\dfrac{a}{2}\boldsymbol{k}$，$\boldsymbol{a}_3=\dfrac{a}{2}\boldsymbol{j}+\dfrac{a}{2}\boldsymbol{k}$. 所以，

$$\begin{aligned}\boldsymbol{R}_n&=n_1\boldsymbol{a}_1+n_2\boldsymbol{a}_2+n_3\boldsymbol{a}_3=\frac{a}{2}(n_1+n_2)\boldsymbol{i}\\&\quad+\frac{a}{2}(n_1+n_3)\boldsymbol{j}+\frac{a}{2}(n_2+n_3)\boldsymbol{k}\end{aligned}$$

$$\boldsymbol{k}_W=\frac{\pi}{a}\boldsymbol{j}+\frac{2\pi}{a}\boldsymbol{k}$$

由 $\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\boldsymbol{k}_W\cdot\boldsymbol{R}_n}=1$，要求 $n_1+3n_2+2n_3=$ 偶数，所以，可取 n_3 为奇数，n_1 及 n_2 为偶数的 $\{E|\boldsymbol{R}_n\}$ 组成平移群 $T(\boldsymbol{k}_W)$. 商群 $T/T(\boldsymbol{k}_W)$的陪集代表元为

$$T(\boldsymbol{k}_W),\{E|\boldsymbol{a}_1\}T(\boldsymbol{k}_W),\{E|\boldsymbol{a}_2\}T(\boldsymbol{k}_W),\{E|\boldsymbol{a}_3\}T(\boldsymbol{k}_W).$$

由式(6.2-22)得

$$G(\boldsymbol{k})/T(\boldsymbol{k}_W)=G(\boldsymbol{k})/T\cdot T/T(\boldsymbol{k}_W)$$

所以，商群 $G(\boldsymbol{k})/T(\boldsymbol{k}_W)$共有 32 个陪集代表元，分成 14 类，应有

14 个不可约表示，但满足关涉表示条件式(6.5－15)的只有 2 个，列于表 6.8.对于对称点 X 及对称轴 Z 的 $G(\boldsymbol{k})/T(\boldsymbol{k})$ 的不可约关涉表示分别列于表 6.9 及表 6.10.

表 6.8 空间群 O_h^7 在 W 点的商群 $G(\boldsymbol{k})/T(\boldsymbol{k})$ 的不可约关涉表示的特征标

	W_1	W_2
$\{E\|0\}T(\boldsymbol{k})$	2	2
$\{c_{2y}\|0\}T(\boldsymbol{k})$	0	0
$\{Ic_{4z}\|0\}T(\boldsymbol{k}),\{Ic_{4z}^{-1}\|0\}T(\boldsymbol{k})$	$(1-i)$	$-(1-i)$
$\{Ic_{2x}\|\boldsymbol{\tau}_1\}T(\boldsymbol{k}),\{Ic_{2z}\|\boldsymbol{\tau}_1\}T(\boldsymbol{k})$	0	0
$\{c_{2xy}\|\boldsymbol{\tau}_1\}T(\boldsymbol{k}),\{c_{2x\bar{y}}\|\boldsymbol{\tau}_1\}T(\boldsymbol{k})$	0	0

表 6.9 空间群 O_h^7 在 X 点的 $G(\boldsymbol{k})/T(\boldsymbol{k})$ 的不可约关涉表示的特征标

	X_1	X_2	X_3	X_4
$\{E\|0\}T(\boldsymbol{k})$	2	2	2	2
$\{c_{2x}\|0\}T(\boldsymbol{k}),\{c_{2y}\|0\}T(\boldsymbol{k})$	0	0	0	0
$\{c_{2z}\|0\}T(\boldsymbol{k})$	2	2	-2	-2
$\{c_{4z}\|\boldsymbol{\tau}_1\}T(\boldsymbol{k}),\{c_{4z}^{-1}\|\boldsymbol{\tau}_1\}T(\boldsymbol{k})$	0	0	0	0
$\{c_{2xy}\|\boldsymbol{\tau}_1\}T(\boldsymbol{k}),\{c_{2x\bar{y}}\|\boldsymbol{\tau}_1\}T(\boldsymbol{k})$	0	0	2	-2
$\{I\|\boldsymbol{\tau}_1\}T(\boldsymbol{k})$	0	0	0	0
$\{Ic_{2x}\|\boldsymbol{\tau}_1\}T(\boldsymbol{k}),\{Ic_{2y}\|\boldsymbol{\tau}_1\}T(\boldsymbol{k})$	0	0	0	0
$\{Ic_{2z}\|\boldsymbol{\tau}_1\}T(\boldsymbol{k})$	0	0	0	0
$\{Ic_{4z}\|0\}T(\boldsymbol{k}),\{Ic_{4z}^{-1}\|0\}T(\boldsymbol{k})$	0	0	0	0
$\{Ic_{2xy}\|0\}T(\boldsymbol{k}),\{Ic_{2x\bar{y}}\|0\}T(\boldsymbol{k})$	2	-2	0	0

表 6.10 空间群 O_h^7 沿 Z 轴的 $G(\boldsymbol{k})/T(\boldsymbol{k})$ 的不可约关涉表示的特征标

	Z_1
$\{E\|0\}T(\boldsymbol{k})$	2
$\{c_{2y}\|0\}T(\boldsymbol{k})$	0
$\{Ic_{2z}\|\boldsymbol{\tau}_1\}T(\boldsymbol{k})$	0
$\{Ic_{2x}\|\boldsymbol{\tau}_1\}T(\boldsymbol{k})$	0

在对称面 UWX 上的波矢 $\boldsymbol{k}$, $G_0(\boldsymbol{k})=\{E, Ic_{2z}\}$, $g_0(\boldsymbol{k})=2$，所以，$G(\boldsymbol{k})/T(\boldsymbol{k})$只可能有两个不等价的不可约关涉表示，这些表示必然是一维的.对于这些表示

$$[\boldsymbol{D}^p_{G(\boldsymbol{k})/T(\boldsymbol{k})}(\{Ic_{2z}|\boldsymbol{\tau}_1\}T(\boldsymbol{k}))]^2=\boldsymbol{D}^p_{G(\boldsymbol{k})/T(\boldsymbol{k})}(\{Ic_{2z}|\boldsymbol{\tau}_1\}^2T(\boldsymbol{k}))$$
$$=\boldsymbol{D}^p_{G(\boldsymbol{k})/T(\boldsymbol{k})}(\{E|\boldsymbol{a}_1\}T(\boldsymbol{k})) \qquad (6.5-17)$$

由式(6.5-15)知，上式右边为

$$\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{a}_1}\boldsymbol{D}^p_{G(\boldsymbol{k})/T(\boldsymbol{k})}(\{E|0\}T(\boldsymbol{k}))=\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{a}_1}$$

将此代回式(6.5-17)后，即得

$$\boldsymbol{D}^p_{G(\boldsymbol{k})/T(\boldsymbol{k})}(\{Ic_{2z}|\boldsymbol{\tau}_1\}T(\boldsymbol{k}))=\pm\exp(-\frac{1}{2}\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{a}_1)$$

如果 $\boldsymbol{k}$ 是布里渊区内的一般点或是位于 $KLUW$ 面上的点，$G(\boldsymbol{k})=\{E|\boldsymbol{R}_n\}$, $g_0(\boldsymbol{k})=1$，所以，波矢群 $G(\boldsymbol{k})$只可能有一个不可约的关涉表示，这个表示只能是一维的，如果式(6.5-10)被满足，那么，由式(6.5-11)即可得到

$$\boldsymbol{D}^1_{G(\boldsymbol{k})}(\{E|\boldsymbol{R}_n\})=\exp(-\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}_n)$$

§6.6 空间群的不可约表示与能带结构

能带论是以单电子近似为基础的理论.这个理论指出，晶体中电子的波函数应具有布洛赫波函数的形式，这些本征函数以波矢 $\boldsymbol{k}$ 来标志，相应的能量本征值亦以 $\boldsymbol{k}$ 标志.

晶体的单电子薛定谔方程的群是晶体空间群，因此，电子的能量本征值 $E(\boldsymbol{k})$及本征函数 $\psi_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r})$都按空间群的不可约表示 D^{kp}_G 分类.这样，我们就可以根据空间群的不可约表示来讨论能带的结构[11][12].

§6.6.1 $E(\boldsymbol{k})$的简并度及对称性

$\boldsymbol{k}$ 是布里渊区的不同点的波矢时，$E(\boldsymbol{k})$的简并度及对称性问

题，分三种情况讨论.

k 是一般点 按一般点的定义，波矢群 $G(\boldsymbol{k})$ 是只有一个恒等元的群（简单空间群）或是纯平移群 $\{E \mid \boldsymbol{R}_n\}$（对非简单空间群），故 $E(\boldsymbol{k})$ 的简并度为 g_0. 因为，对于简单空间群 $g_0(\boldsymbol{k})=1$，波矢星就由 g_0 个波矢构成. 由 $G_0(\boldsymbol{k})$ 的不可约表示构成的空间群的不可约表示也就只有一个，其维数是 $lm(\boldsymbol{k}) = m(\boldsymbol{k}) = g_0$，所以，一般点处的 $E(\boldsymbol{k})$ 的简并度为 g_0. 对于非简单空间群，$G(\boldsymbol{k})$ 的不可约表示就是平移群的不可约表示 D^k，它们都是 $G(\boldsymbol{k})$ 的不可约关涉表示. 将空间群 G 按波矢群 $G(\boldsymbol{k})$（即平移群 T）的左陪集展开，得到 g_0 个陪集代表元，其中的转动部分 $\{R_i\}$ 就构成了空间群的点群 G_0. 这 g_0 个转动作用于一般点的波矢 $\boldsymbol{k}$ 时，有

$$R_i\boldsymbol{k} = \boldsymbol{k}_i \neq \boldsymbol{k} + \boldsymbol{G}_h$$

因此，$m(\boldsymbol{k}) = g_0$，这样，非简单空间群的不可约表示 D_G^{kp} 是 $lm(\boldsymbol{k}) = g_0$ 维的，相应的能级 $E(\boldsymbol{k})$ 就是 g_0 重简并的.

不可约表示 D_G^{kp} 的基函数是用 g_0 个陪集代表元 $\{R_i \mid \boldsymbol{\tau}_i\}$ 作用于波函数 $\psi_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r})$ 而得到的，其中 $\psi_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r})$ 满足单电子薛定谔方程，即

$$\hat{H}(\boldsymbol{r})\psi_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r}) = E(\boldsymbol{k})\psi_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r}) \qquad (6.6-1)$$

$E(\boldsymbol{k})$ 的 g_0 个简并的波函数 $\psi_{\boldsymbol{k}_i}(\boldsymbol{r})$ 为

$$P_{\{R_i \mid \boldsymbol{\tau}_i\}}\psi_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r}) = \psi_{\boldsymbol{k}_i}(\boldsymbol{r})$$

它们满足

$$\hat{H}(\boldsymbol{r})\psi_{\boldsymbol{k}_i}(\boldsymbol{r}) = E(\boldsymbol{k})\psi_{\boldsymbol{k}_i}(\boldsymbol{r}) \qquad (6.6-2)$$

另一方面，根据式(6.6－1)应有

$$\hat{H}(\boldsymbol{r})\psi_{\boldsymbol{k}_i}(\boldsymbol{r}) = E(\boldsymbol{k}_i)\psi_{\boldsymbol{k}_i}(\boldsymbol{r}) \qquad (6.6-3)$$

将上式与式(6.6－2)比较，即有

$$E(\boldsymbol{k})=E(\boldsymbol{k}_i)=E(R_i\boldsymbol{k}) \qquad (6.6-4)$$

其中 $i=1,2,\cdots,g_0$. 式(6.6－4)表明,$E(\boldsymbol{k})$具有空间群点群 G_0 的对称性.

如果在简约布里渊区中划出一个体积为简约布里渊区体积的 $\frac{1}{g_0}$ 的区域,而且,在这个区域中设有两个以上的波矢是在同一个波矢星中的. 那么,当我们知道了这么一个"基本区域"内的能带结构时,利用式(6.6－4)就可以得到整个布里渊区内的能带结构. 对于体心立方晶格,空间群的点群 G_0 的阶为 $g_0=48$,其布里渊区中包含了 Γ,H,N,P 这四个点中任三点的面所围成的区域就是"基本区域". 面心立方格子的 $g_0=48$,其"基本区域"是包含了 Γ,X,W,K,L,U 中任三点的面以及包含了 ΓXWK 及 ΓLUX 的两个面所围成的区域. 上述"基本区域"示于图 6.10.

$\boldsymbol{k}=0$ 的 Γ 点 这是布里渊区的中心点. 这个点的波矢点群 $G_0(\boldsymbol{k})$就是空间群的点群 G_0. 所以,波矢星中只有一个波矢,即 $m(\boldsymbol{k}_\Gamma)=1$. 不可约表示 $D_G^{k_\Gamma p}$ 是 l_p 维的,l_p 是点群 G_0 的第 p 个不可约表示的维数.

当 $\boldsymbol{k}\neq 0$ 而是其它对称点,但满足 $G_0(\boldsymbol{k})=G_0$.(如体心立方晶格的布里渊区中的 H 点),那么,上述结论全部适用于这些点.

$\boldsymbol{k}$ 是除 Γ 点以外的对称点 这些点包括在对称轴、对称面上的波矢 $\boldsymbol{k}$,对于简单空间群,这些点的波矢群 $G_0(\boldsymbol{k})$不是 G_0 的平庸子群,所以,$m(\boldsymbol{k})>1$. $G_0(\boldsymbol{k})$的不可约表示可多于一个,其维数 l 可以大于 1. 以这些波矢为标记的空间群 G 的不可约表示 D_G^{kp} 是 $lm(\boldsymbol{k})$维的,所以,$E(\boldsymbol{k})$就是 $lm(\boldsymbol{k})$重简并的. 与在一般点时所进行的讨论相似,我们可以得到

$$E(\boldsymbol{k})=E(\boldsymbol{k}_i)=E(R_i\boldsymbol{k}) \qquad (6.6-5)$$

其中 R_i 是点群 G_0 按 $G_0(\boldsymbol{k})$的陪集分解时的陪集代表元. 对于 $R_j\in G_0(\boldsymbol{k})$的群元,由式(6.4－1)

$$R_j \boldsymbol{k} = \boldsymbol{k} + \boldsymbol{G}_h$$

知 $R_j\boldsymbol{k}$ 是与 $\boldsymbol{k}$ 等价的波矢，因而有

$$E(\boldsymbol{k}) = E(\boldsymbol{k}_j) = E(R_j \boldsymbol{k}) \quad \forall R_j \in G_0(\boldsymbol{k})\text{成立} \qquad (6.6-6)$$

由式(6.6－5)及(6.6－6)可知，在这些点处的 $E(\boldsymbol{k})$具有点群 G_0 的对称性.

上述结论同样适用于非简单空间群. 因为，若商群 $G(\boldsymbol{k})/T(\boldsymbol{k})$的不可约关涉表示是 l 维的，而波矢星中含有 $m(\boldsymbol{k})$ 个波矢，则以 $m(\boldsymbol{k})$个陪集代表元作用于 $D^{p}_{G(\boldsymbol{k})}$的 l 个基函数上，得到D^{kp}_{G}的 $lm(\boldsymbol{k})$个基函数，所以，D^{kp}_{G} 是 $lm(\boldsymbol{k})$维的，相应的能量 $E(\boldsymbol{k})$是 $lm(\boldsymbol{k})$重简并的. 以 $P_{\{R_i|\boldsymbol{\tau}_i\}}$作用于单电子的薛定谔方程(6.6－1)后，同样得到式(6.6－5). 以$\{R_j|\boldsymbol{\tau}_i\}\in G(\boldsymbol{k})$的 R_j 作用于$\boldsymbol{k}$ 后，同样得到式(6.6－6)，所以，$E(\boldsymbol{k})$具有点群 G_0 的对称性.

§6.6.2 简并度与相容性

以单电子的哈密顿算符

$$\hat{H}(\boldsymbol{r}) = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\boldsymbol{r})$$

及本征函数 $\psi_{\boldsymbol{k}} = \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}} u_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r})$代入单电子的薛定谔方程(6.6－1)，得到 $u_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r})$所满足的方程为

$$-\frac{\hbar^2}{2m}[\nabla^2 u + 2\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\nabla u - k^2 u] + V(\boldsymbol{r})u = Eu$$

令 $E' = E - \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$，上式可重新写成

$$-\left(\frac{\hbar^2}{2m}\right)\nabla^2 u + [V(\boldsymbol{r}) + \frac{\hbar}{m}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{p}]u = E'u \qquad (6.6-7)$$

这就是电子波函数中周期函数 u 所满足的赝薛定谔方程. 与式

(6.6－1)相比,差别仅在于方括号中的有效势能项与 $\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{p}$ 有关.而 $\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{p}$ 的对称性是由波矢 $\boldsymbol{k}$ 群来决定的.所以,有效势能的对称性要比晶格势场 $V(\boldsymbol{r})$的对称性低.这样,本征函数 $\psi_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r})$的对称性必然是由波矢群来描述的.$\psi_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r})$是 $\boldsymbol{k}$ 的(准)连续函数,而布里渊区中不同点的波矢群并不相同,所以本征函数也依各不相同的波矢群的不可约表示而变换.在不同 $\boldsymbol{k}$ 处波函数对称性之间的相互联系可以用**相容性**来描述.能量 $E(\boldsymbol{k})$的简并度亦依不同点的波矢群的不可约表示的维数而变,这种变化也不是任意的,也是由相容性来确定的.为明了起见,以简单立方结构为例来加以说明.

简单立方的对称群是 O_{h}^{1}群,在 $\boldsymbol{k}=0$ 处,波矢群 $G_0(\boldsymbol{k})$就是 O_{h}群.$\boldsymbol{k}=0$ 的波函数依 O_{h}群的十个不可约表示(记作 Γ)变换.

现在考虑 $\boldsymbol{k}\neq 0$ 的情况,例如沿 k_x 轴方向变化.这时,在 O_{h}的 48 个群元中,仅有下列 8 个群元使 k_x 不变,E,c_{2x},c_{4x},c_{4x}^{-1},Ic_{2y},Ic_{2z},$Ic_{2y\bar{z}}$,Ic_{2yz}.这 8 个元组成点群 $C_{4\mathrm{v}}$.已知 $C_{4\mathrm{v}}$群有五个不可约表示,其中四个是一维表示,一个二维表示.这表明 $E(\boldsymbol{k}_x)$的简并度是小于等于 2 的.于是,在 $\boldsymbol{k}=0$ 时的三度简并能级(P 态的 $T_{1\mathrm{u}}$)在 $\boldsymbol{k}\neq 0$ 时就必然发生分裂.利用下面给出的特征标表就可知,$\Gamma_{15}(T_{1\mathrm{u}})$分裂为一个 A_1 及一个 E 表示.于是,我们就说,在 $\boldsymbol{k}\neq 0$ 而沿 k_x 轴时,波函数依 $C_{4\mathrm{v}}$群的不可约表示 Δ_1 及 $\Delta_5(E)$变换的对称性与在 $\boldsymbol{k}=0$ 处波函数属 O_{h}群的 $\Gamma_{15}(T_{1\mathrm{u}})$的对称性是相容的,即 $\Gamma_{15}=\Delta_1\oplus\Delta_5$.这表明在 Γ 点处属 Γ_{15}的能级与属 Δ_1 及 Δ_5 的能级有相同值,但当 $\boldsymbol{k}$ 沿 Δ 轴变化,而逐渐靠近 X 点时,能带就会分裂为

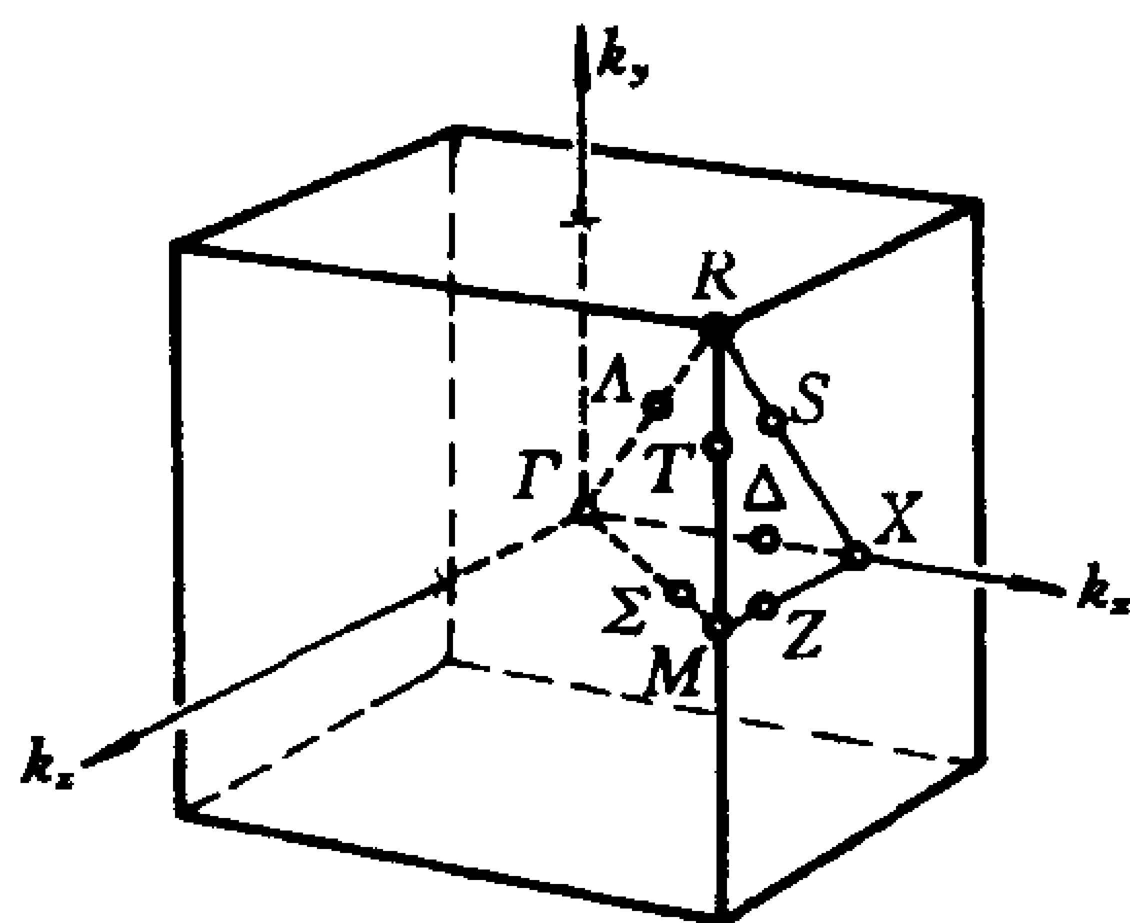


图 6.11 简立方晶格的第一布里渊区

表 6.11 (a) C_{4v}群的不可约表示(Δ)的特征标

(b) O_h群的各不可约表示(Γ)的特征标

(a)

C_{4v}		E	c_4^2	$2c_4$	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$
A_1	Δ_1	1	1	1	1	1
B_1	Δ_2	1	1	−1	1	−1
B_2	Δ_3	1	1	−1	−1	1
A_2	Δ_4	1	1	1	−1	−1
E	Δ_5	2	−2	0	0	0

注：表中 $\sigma_v = Ic_{2y}, Ic_{2z}; \sigma_d = Ic_{2y\bar{z}}, Ic_{2yz}$

(b)

O_h	E	$8c_3$	$3c_2$	$6c_4$	$6c_2'$	I	$8Ic_3$	$3Ic_2$	$6Ic_4$	$6Ic_2'$
$A_{1g}\Gamma_1$	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
$A_{2g}\Gamma_2$	1	1	1	−1	−1	1	1	1	−1	−1
$E_g\Gamma_{12}$	2	−1	2	0	0	2	−1	2	0	0
$T_{1g}\Gamma_{15'}$	3	0	−1	1	−1	3	0	−1	1	−1
$T_{2g}\Gamma_{25'}$	3	0	−1	−1	1	3	0	−1	−1	1
$A_{1u}\Gamma_{1'}$	1	1	1	1	1	−1	−1	−1	−1	−1
$A_{2u}\Gamma_{2'}$	1	1	1	−1	−1	−1	−1	−1	1	1
$E_u\Gamma_{12'}$	2	−1	2	0	0	−2	1	−2	0	0
$T_{1u}\Gamma_{15}$	3	0	−1	1	−1	−3	0	1	−1	1
$T_{2u}\Gamma_{25}$	3	0	−1	−1	1	−3	0	1	1	−1

具有 Δ_1 及 Δ_5 对称性的两支(如图6.12所示)，但究竟哪一支的能量高，则要通过直接计算才能知道.图6.12是示意图.

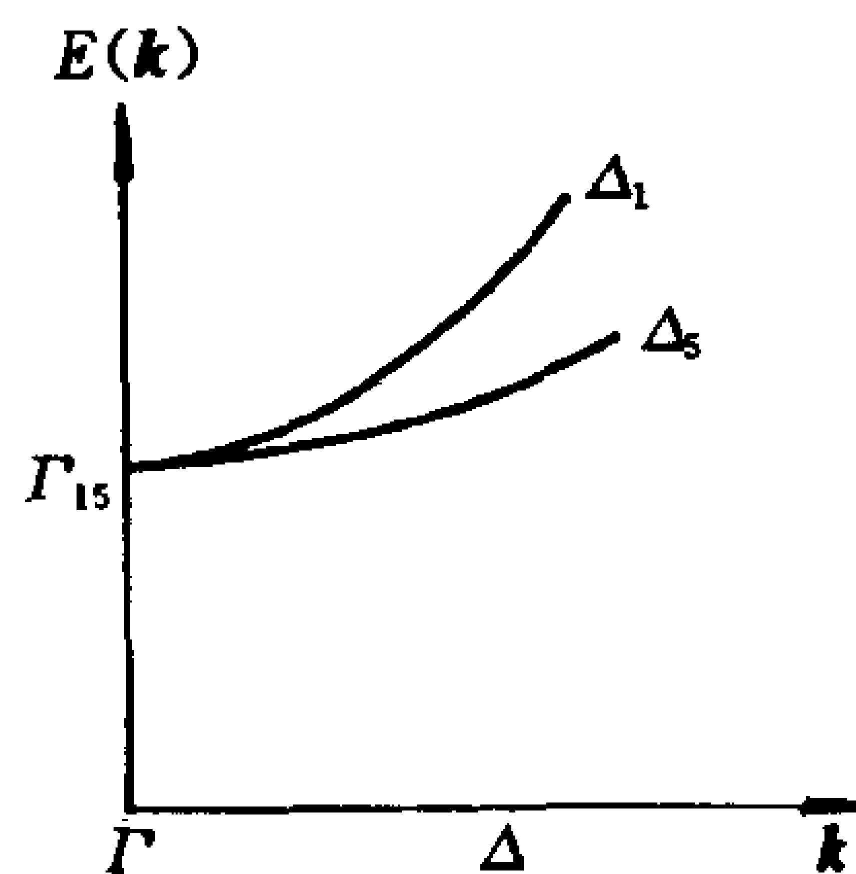


图 6.12 Γ_{15}的能级与沿 Δ 轴的 Δ_1 及 Δ_5 能级的相容性

相容性的概念与前面讨论过的、由于晶格场对称性连续下降而简并度连续减少的概念是相同的.也就是说，如果将一个对称性较低的微扰项加到对称性较高的哈密顿算符中，那

么，原来的波函数就作为有微扰时的零级近似的波函数，并作为包含了微扰项的新哈密顿的群（较小的群）的不可约表示的基函数．可见，如果小群的表示 D^i 的基函数是包在大群的表示 D^j 的基函数之内，那么，D^i 与 D^j 是相容的．也可以这样说，如果大群的不可约表示 D^j 按子群的不可约表示约化时，有子群的不可约表示 D^i 出现，那么，D^i 与 D^j 是相容的．

空间群 O_h^1、O_h^5及 O_h^9的 $\Gamma(\boldsymbol{k}=0)$点与对称轴之间的相容性关系可以这样作出：当 $\boldsymbol{k}$ 沿 Σ 轴变化时，Σ 的波矢群为 C_{2v}，这个群有四个一维表示；$\boldsymbol{k}$ 沿 Λ 轴变化时，波矢群为 C_{3v}，有两个一维表示和一个二维表示．根据这些群的不可约表示的特征标（参看表4.3），由式(2.6－6)求出它们的约化系数，就可以得到相应的相容性关系，表6.12 列出了这些关系

表 6.12　空间群 O_h^1、O_h^5及 O_h^9的 Γ 点与对称轴 Δ、Σ 及 Λ 之间的相容性关系表

Γ_1	Γ_2	Γ_{12}	Γ_{15}	Γ_{25}	Γ'_1	Γ'_2	Γ'_{12}	Γ'_{15}	Γ'_{25}
Δ_1	Δ_2	$\Delta_1\Delta_2$	$\Delta_1\Delta_5$	$\Delta_2\Delta_5$	Δ'_1	Δ'_2	$\Delta'_1\Delta'_2$	$\Delta'_1\Delta_5$	$\Delta'_2\Delta_5$
Σ_1	Σ_4	$\Sigma_1\Sigma_4$	$\Sigma_1\Sigma_3\Sigma_4$	$\Sigma_1\Sigma_2\Sigma_4$	Σ_2	Σ_3	$\Sigma_2\Sigma_3$	$\Sigma_2\Sigma_3\Sigma_4$	$\Sigma_1\Sigma_2\Sigma_3$
Λ_1	Λ_2	Λ_3	$\Lambda_1\Lambda_3$	$\Lambda_2\Lambda_3$	Λ_2	Λ_1	Λ_3	$\Lambda_2\Lambda_3$	$\Lambda_1\Lambda_3$

当 $\boldsymbol{k}$ 沿对称轴方向增加而到达布里渊区边界时，其对称性会突然增加，原因就在于两个相差一个倒格矢的波矢 $\boldsymbol{k}$ 是等价的．例如，当沿 Δ 轴改变 $\boldsymbol{k}$ 而达到边界上的点 X 处时，$k_x=\frac{\pi}{a}$与 $k'_x=-\frac{\pi}{a}$处的波矢等价，于是波矢群就突然扩大为包含有垂直 x 轴的镜面反射的对称操作，所以波矢群就从 C_{4v}扩大为 D_{4h}．D_{4h}有 16 个元，共分 10 类．用上面相同的方法，可以求得在 X 处D_{4h}群的不可约表示 X_i 与在 Δ 轴处 C_{4v}群的不可约表示 Δ_i 之间的相容性关系．

当 $\boldsymbol{k}$ 沿 Σ 轴变化达 M 时，M 点的波矢群为 D_{4h}；沿 Λ 轴变化

达到布里渊区的顶角 R 点时,波矢群就从 C_{3v}突然变为完全八面体群 O_h(因为布里渊区的八个顶角都是完全相同的),这样在 R 点时波矢群的不可约表示 R_i 就与 Γ 点的不可约表示 Γ_i 是一样的. 在 T 点的波矢群亦为 C_{4v},它是在 R 点及 M 点处波矢群的子群,所以也可建立起 R_i 及 M_i 与 T_i 之间的相容性关系. 同样也可建立起 S_i 与 R_i 及 X_i 之间、Z_i 与 M_i 及 X_i 之间的相容性关系. 这些关系可以在有关文献中查到[11],也可作为练习自己动手求出来.

如果将布里渊区各对称点的 $E(\boldsymbol{k})$及各对称点之间的相容性关系求出来,利用 $E(\boldsymbol{k})$的连续性,就可画出能带的大致形状. 图 6.13 就是这样画出的,它表示能带沿两个对称方向变化的示意图.

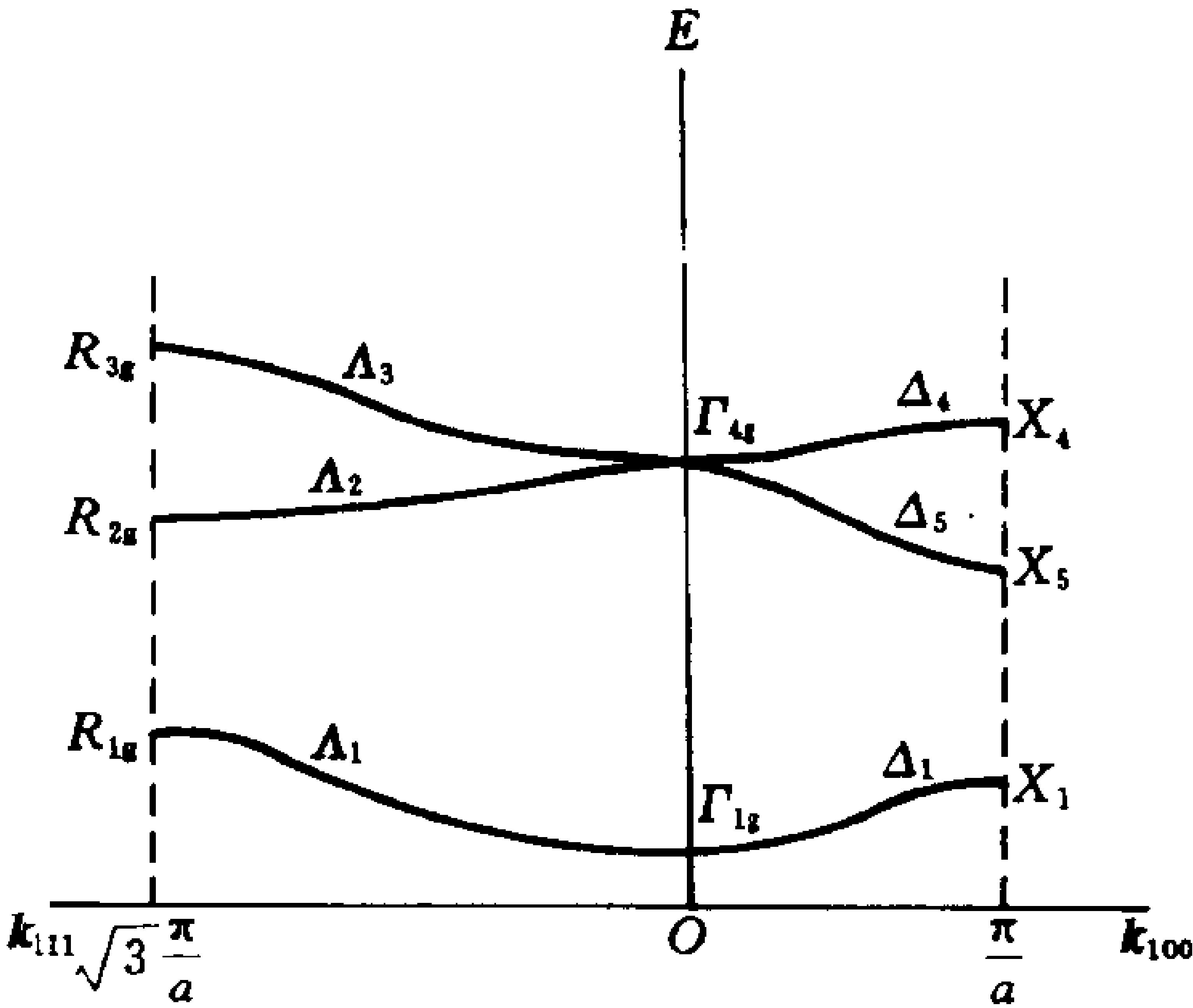


图 6.13　利用相容性关系画出的能带示意图

只要以 $G(\boldsymbol{k})/T(\boldsymbol{k})$的不可约关涉表示代替简单空间群的波矢群 $G_0(\boldsymbol{k})$的不可约表示,那么,关于相容性关系的讨论就可应用于非简单空间群. 例如,讨论非简单空间群的 Γ 点与 Δ 轴的相容性关系时,只要将 $G(\boldsymbol{k}_\Gamma)/T(\boldsymbol{k}_\Gamma)$的不可约关涉表示对

$G(\boldsymbol{k}_\Delta)/T(\boldsymbol{k}_\Delta)$的不可约关涉表示进行约化，即可求得 Γ 点与 Δ 轴之间的相容性关系.

§6.7 空间群的选择定则

选择定则的一般理论已在§5.4 给出，式(5.4－8)是一般性的表达式.在这里，薛定谔方程的群是空间群，其不可约表示为 D_G^{kp}.因此，需要将一般公式改写为可直接用于空间群的形式.

简单空间群的选择定则 如果微扰势 V'，初态及末态分属于空间群的不可约表示 $D_G^{k'p'}$，D_G^{kp} 及 $D_G^{k''p''}$，根据式(5.4－8)得

$$n_{kp,k'p'}^{k''p''}=\frac{1}{g_0N}\sum_{\{R|\boldsymbol{R}_n\}}\chi^{kp}(\{R\mid\boldsymbol{R}_n\})\,\chi^{k'p'}(\{R\mid\boldsymbol{R}_n\})\,\chi^{k''p''}(\{R\mid\boldsymbol{R}_n\})^*\tag{6.7-1}$$

由式(6.4－6)及

$$\sum_{\boldsymbol{R}_n}\mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}_n}=\begin{cases}N,\text{若 }\boldsymbol{k}=\boldsymbol{G}_m(\text{倒格矢})\\0,\text{ 若 }\boldsymbol{k}\neq\boldsymbol{G}_m\end{cases}$$

式(6.7－1)可重新写成

$$\begin{aligned}n_{kp,k'p'}^{k''p''}=&\frac{1}{g_0}\sum_{R}\sum_{R_i}\sum_{R'_j}\sum_{R''_l}\chi^{p}(\{R_i^{-1}RR_i\mid0\})\\&\cdot\chi^{p'}(\{R'^{-1}_jRR'_j\mid0\})\,\chi^{p''}(\{R''^{-1}_lRR''_l\mid0\})^*J_{\boldsymbol{k}}(R_i^{-1}RR_i)J_{\boldsymbol{k}'}(R'^{-1}_jRR'_j)\\&\cdot J_{\boldsymbol{k}''}(R''^{-1}_lRR''_l)\delta(R_i\boldsymbol{k}+R'_j\boldsymbol{k}'-R''_l\boldsymbol{k}''-\boldsymbol{G}_m)\end{aligned}\tag{6.7-2}$$

式中 χ^{p}，$\chi^{p'}$ 及 $\chi^{p''}$ 分别是与 χ^{kp}，$\chi^{k'p'}$ 及 $\chi^{k''p''}$ 相应的波矢群 $G_0(\boldsymbol{k})$，$G_0(\boldsymbol{k}')$及 $G_0(\boldsymbol{k}'')$的不可约表示的特征标；函数 $J_{\boldsymbol{k}}$，$J_{\boldsymbol{k}'}$ 及 $J_{\boldsymbol{k}''}$ 分别被定义为

$$\left.\begin{aligned}
J_{\boldsymbol{k}}(R_i^{-1}RR_i) &= \begin{cases} 1, & \text{当 } R_i^{-1}RR_i\boldsymbol{k} = \boldsymbol{k} + \boldsymbol{G}_h \\ 0, & \text{其它情况} \end{cases} \\
J_{\boldsymbol{k}'}(R_j'^{-1}RR_j') &= \begin{cases} 1, & \text{当 } R_j'^{-1}RR_j'\boldsymbol{k} = \boldsymbol{k} + \boldsymbol{G}_h \\ 0, & \text{其它情况} \end{cases} \\
J_{\boldsymbol{k}''}(R_l''^{-1}RR_l'') &= \begin{cases} 1, & \text{当 } R_l''^{-1}RR_l''\boldsymbol{k} = \boldsymbol{k} + \boldsymbol{G}_h \\ 0, & \text{其它情况} \end{cases}
\end{aligned}\right\} \tag{6.7-3}$$

其中 R_i, R_j' 及 R_l'' 分别是产生 $\boldsymbol{k}$ 的，$\boldsymbol{k}'$ 的以及 $\boldsymbol{k}''$ 的波矢星的转动算符，式(6.7－2)表明，如果 $n_{\boldsymbol{k}p,\boldsymbol{k}'p'}^{\boldsymbol{k}''p''} \neq 0$，则这些转动不是独立的，因为，它们要满足条件

$$R_i\boldsymbol{k} + R_j'\boldsymbol{k}' - R_l''\boldsymbol{k}'' = \boldsymbol{G}_m \tag{6.7-4}$$

因此，可以将式(6.7－2)进一步化简.

如果 $n_{\boldsymbol{k}p,\boldsymbol{k}'p'}^{\boldsymbol{k}''p''} \neq 0$，那么，式(6.7－2)的右边起码有一项不为零，相应的波矢分别标记为 $\boldsymbol{k}, \boldsymbol{k}'$ 及 $\boldsymbol{k}''$，它们满足

$$\boldsymbol{k} + \boldsymbol{k}' - \boldsymbol{k}'' = \boldsymbol{G}_h \tag{6.7-5}$$

选定波矢星中的一个转动 R_i，则必存在一个转动 $S \in G_0(R_i\boldsymbol{k})$，使 $SR_i\boldsymbol{k} = R_i\boldsymbol{k}$.

令

$$R_j' = SR_i = S''R_l'' \tag{6.7-6}$$

其中 $S'' \in G_0(R_l''\boldsymbol{k}'')$. 以式(6.7－6)表示的相同的一个转动作用于式(6.7－5)，即得

$$SR_i\boldsymbol{k} + R_j'\boldsymbol{k}' - S''R_l''\boldsymbol{k}'' = \boldsymbol{G}_n$$

式中 $S \in G_0(R_i\boldsymbol{k}), S'' \in G_0(R_l''\boldsymbol{k}''), \boldsymbol{G}_n = R_j'\boldsymbol{G}_m$. 因此有

$$R_i\boldsymbol{k} + R_j'\boldsymbol{k}' - R_l''\boldsymbol{k}'' = \boldsymbol{G}_n$$

成立.取式(6.7－3)中的倒格矢 $\boldsymbol{G}_h=0$,则有

$$RR_i\boldsymbol{k}=R_i\boldsymbol{k},\quad RR'_j\boldsymbol{k}'=R'_j\boldsymbol{k}',\quad RR''_l\boldsymbol{k}''=R''_l\boldsymbol{k}''$$

即 R 是 $G_0(R_i\boldsymbol{k})$,$G_0(R'_j\boldsymbol{k}')$及 $G_0(R''_l\boldsymbol{k}'')$的公共元,这种元记作

$$R'\in G_0(R_i\boldsymbol{k},R'_j\boldsymbol{k}',R''_l\boldsymbol{k}'') \tag{6.7-7}$$

可见,式(6.7－2)右边对群元 R 的求和,实际上是对所有满足式(6.7－7)的元$\{R'\}$求和.

考虑群元 $R'^{-1}_jR'R'_j$,由式(6.7－6)及 $S,R'\in G_0(R_i\boldsymbol{k})$,得

$$R'^{-1}_jR'R'_j\boldsymbol{k}=(SR_i)^{-1}R'SR_i\boldsymbol{k}=R_i^{-1}R_i\boldsymbol{k}=\boldsymbol{k}$$

即

$$R'^{-1}_jR'R'_j\in G_0(\boldsymbol{k}) \tag{6.7-8}$$

由于 $R'\in G_0(\boldsymbol{R}'_j\boldsymbol{k}')$,所以,

$$R'^{-1}_jR'R'_j\boldsymbol{k}'=\boldsymbol{k}'$$

即

$$R'^{-1}_jR'R'_j\in G_0(\boldsymbol{k}') \tag{6.7-9}$$

同理,
$$R'^{-1}_jR'R'_j\boldsymbol{k}''=R''^{-1}_lS''R'S''R''_l\boldsymbol{k}''=\boldsymbol{k}''$$

即

$$R'^{-1}_jR'R'_j\in G_0(\boldsymbol{k}'') \tag{6.7-10}$$

由式(6.7－8)—(6.7－10)表明,$R'^{-1}_jR'R'_j$ 是波矢群 $G_0(\boldsymbol{k})$,$G_0(\boldsymbol{k}')$及 $G_0(\boldsymbol{k}'')$的公共元,记作 $\overline{R}$,即

$$R'^{-1}_jR'R'_j=\overline{R},\quad \overline{R}\in G_0(\boldsymbol{k},\boldsymbol{k}',\boldsymbol{k}'') \tag{6.7-11}$$

这样

$$\chi^{p'}(\{R'^{-1}_j R' R'_j|0\}) = \chi^{p'}(\{\overline{R}|0\}) \qquad (6.7-12)$$

考虑群元 $R_i^{-1}R'R_i$，其中 $R' = R'_j\overline{R}R'^{-1}_j$，于是，

$$\begin{aligned} R_i^{-1}R'R_i &= R_i^{-1}R'_j\overline{R}R'^{-1}_j R_i = R_i^{-1}(SR_i)\overline{R}(SR_i)^{-1}R_i \\ &= (R_i^{-1}SR_i)\overline{R}(R_i^{-1}SR_i) \end{aligned}$$

因为 $S \in G_0(R_i\boldsymbol{k})$，所以，

$$\boldsymbol{R}_i^{-1}SR_i\boldsymbol{k} = R_i^{-1}R_i\boldsymbol{k} = \boldsymbol{k}$$

可见，群元 $R_i^{-1}R'R_i$ 是与 $\overline{R}$ 属同一类的、波矢群 $G_0(\boldsymbol{k})$的群元. 由于特征标是类的函数，所以，

$$\chi^{p}(\{R_i^{-1}R'R_i|0\}) = \chi^{p}(\{\overline{R}|0\}) \qquad (6.7-13)$$

考虑群元 $R''^{-1}_l R' R''_l$. 以 $R' = R'_j\overline{R}R'^{-1}_j$ 及 $R'_j = S''R''_l$代入后，得

$$R''^{-1}_l R' R''_l = (R''^{-1}_l S'' R''_l)\overline{R}(R''^{-1}_l S R''_l)^{-1}$$

由于 $S'' \in G_0(R''_l\boldsymbol{k}'')$，故

$$R''^{-1}_l S'' R''_l \boldsymbol{k}'' = \boldsymbol{k}''$$

即 $R''^{-1}_l R' R''_l$是与 $\overline{R}$ 属同一类的元，所以，

$$\chi^{p''}(\{R''^{-1}_l R' R''_l|0\}) = \chi^{p''}(\{\overline{R}|0\}) \qquad (6.7-14)$$

根据上面的讨论，式(6.7-2)右边的 $\sum\limits_{R}$ 应为 $\sum\limits_{\overline{R}}$，$\overline{R}$ 是满足式(6.7-11)的转动算符；$\sum\limits_{R_i R'_j R''_l}$ 就是对空间群的点群G_0 对波矢群 $G_0(\boldsymbol{k}, \boldsymbol{k}', \boldsymbol{k}'')$作陪集分解时所得到的陪集代表元求和，这些陪集代表元共有g_0/g'_0个，其中 g'_0是波矢群 $G_0(\boldsymbol{k}, \boldsymbol{k}', \boldsymbol{k}'')$的阶. 至此，我们就可将式(6.7-2)写成

$$n_{kp,k'p'}^{k''p''} = \frac{1}{g_0'} \sum_R \chi^p(\{R \mid 0\}) \chi^{p'}(\{R \mid 0\}) \chi^{p''}(\{R \mid 0\})^* \tag{6.7-15}$$

其中 $R \in G_0(\boldsymbol{k}, \boldsymbol{k}', \boldsymbol{k}'')$.

例 体心立方空间群 O_h^9的选择定则.

若 $\boldsymbol{k}$ 及$\boldsymbol{k}'$是Δ 轴上的点,$\boldsymbol{k}''$是Σ 轴上的点,即 $\boldsymbol{k}=(0,0,\kappa)$, $\boldsymbol{k}'=(0,\kappa,0)$,$\boldsymbol{k}''=(0,\kappa,\kappa)$.显然,$\boldsymbol{k}+\boldsymbol{k}'=\boldsymbol{k}''$.$\boldsymbol{k}$ 及$\boldsymbol{k}'$处于同一波矢星中,因为 $\boldsymbol{k}'=c_{4x}\boldsymbol{k}$.因此,$G_0(\boldsymbol{k})$与 $G_0(\boldsymbol{k}')$是同构的.若 $R\in G_0(\boldsymbol{k})$,则 $c_{4x}Rc_{4x}^{-1}\in G_0(\boldsymbol{k}')$.在 $G_0=O_h$的情况下,使 $\boldsymbol{k}$ 不变的所有群元构成C_{4v}群.所以

$$G_0(\boldsymbol{k}) = \{E, c_{2z}, c_{4z}, c_{4z}^{-1}, Ic_{2x}, Ic_{2y}, Ic_{2xy}, Ic_{2x\bar{y}}\}$$

$G_0(\boldsymbol{k})$的八个群元分成五类。由此得到 $G_0(\boldsymbol{k}')$为

$$G_0(\boldsymbol{k}') = \{E, c_{2y}, c_{4y}, c_{4y}^{-1}, Ic_{2x}, Ic_{2z}, Ic_{2xz}, Ic_{2x\bar{z}}\}$$

也是 8 个群元,分成 5 类.$G_0(\boldsymbol{k})$与 $G_0(\boldsymbol{k}')$都与点群 C_{4v}同构.波矢群 $G_0(\boldsymbol{k}'')$是点群 C_{2v},有 4 个群元,分成 4 类,即

$$G_0(\boldsymbol{k}'') = \{E; c_{2yz}; Ic_{2x}; Ic_{2y\bar{z}}\}$$

在这样一个特例中,$G_0(\boldsymbol{k})$,$G_0(\boldsymbol{k}')$及 $G_0(\boldsymbol{k}'')$只有两个公共元 E 及 Ic_{2x},所以,

$$G_0(\boldsymbol{k}, \boldsymbol{k}', \boldsymbol{k}'') = \{E, Ic_{2x}\} = C_{1h}$$

由式(6.7-15)得

$$\begin{aligned} n_{kp,k'p'}^{k''p''} = \frac{1}{2}[& \chi^p(\{E|0\})\chi^{p'}(\{E|0\})\chi^{p''}(\{E|0\})^* \\ & + \chi^p(\{Ic_{2x}|0\})\chi^{p'}(\{Ic_{2x}|0\})\chi^{p''}(\{Ic_{2x}|0\})^* \end{aligned} \tag{6.7-16}$$

其中 D^p 及$D^{p'}$是C_{4v}群的不可约表示,而 $D^{p''}$则为C_{2v}群的不可约表示.为了讨论方便,我们将这两个群的特征标表列于下:

表 6.13 (a) C_{4v}群的特征标表; (b) C_{2v}群的特征标表

C_{4v}	C_1	C_2	C_3	C_4	C_5
Δ_1	1	1	1	1	1
Δ_2	1	1	-1	1	-1
Δ'_1	1	1	-1	-1	-1
Δ'_2	1	1	-1	-1	1
Δ'_3	2	-2	0	0	0

(a)

C_{2v}	C_1	C_2	C_3	C_4
Σ_1	1	1	1	1
Σ_2	1	1	-1	-1
Σ_3	1	-1	-1	1
Σ_4	1	-1	1	-1

(b)

其中 Ic_{2x}在 C_{4v}群中是第四类(C_4)的群元,在 C_{2v}中则为第三类(C_3)的群元.

如果微扰势 V'依Δ_2 变换,初态依 Δ'_2变换,那么,末态只能是依 Σ_2 或 Σ_3 变换的态,否则,式(6.7-16)等于零,跃迁就是禁戒的.

对于电偶极跃迁,由于 μ_x,μ_y 依Δ'_3变换,所以,不论初态及末态依哪个不可约表示变换都有

$$\chi^{p}(\{Ic_{2x}|0\})\chi^{p'}(\{Ic_{2x}|0\})\chi^{p''}(\{Ic_{2x}|0\})=0$$

这样,式(6.7-16)右边就只剩下一项,即

$$n_{kp,k'p'}^{k''p''}=\frac{1}{2}[\chi^{p}(\{E|0\})\chi^{p'}(\{E|0\})\chi^{p''}(\{E|0\})]\neq 0$$

这是因为$\chi^{p'}(\{E|0\})=2$,而不论 $D^{p'}$及 $D^{p''}$是哪一个不可约表示,单位元的特征标总不为零.

电偶极矩的 z 分量是依Δ_1 变换的,如果初态依 Δ_1 或 Δ_2 变换,则末态只能是依 Σ_1 或 Σ_4 变换的,否则跃迁是禁戒的;如果初态依 Δ'_1或 Δ'_2变换,则末态只能是依 Σ_2 或 Σ_3 变换的.

非简单空间群的选择定则 如果初态、末态及微扰势分别依群 G 的不可约表示 D_G^{kp}, $D_G^{k''p''}$ 及 $D_G^{k'p'}$ 变换,那么,根据式(6.5-6),可将式(5.4-8)重新写成

$$n_{kp,k'p'}^{k''p''}=\frac{1}{g_0}\sum_{R}\sum_{R_i}\sum_{R'_j}\sum_{R''_l}\chi^{p}(\{R_i\mid t_i\}^{-1}\{R\mid t_R\}\{R_i\mid t_i\})$$

$$\cdot\chi^{p'}(\{R_j'|t_j'\}^{-1}\{R|t_R\}\{R_j'|t_j'\})\chi^{p''}(\{R_l''|t_l''\}^{-1}\{R|t_R\}\{R_l''|t_l''\})^*$$
$$\cdot J_k(R_i^{-1}RR_i)J_{k'}(R_j'^{-1}RR_j')$$
$$\cdot J_{k''}(R''^{-1}_l RR_l'')\delta(R_i\boldsymbol{k}+R_j'\boldsymbol{k}'-R_l''\boldsymbol{k}''-\boldsymbol{G}_m) \tag{6.7-17}$$

式中χ^p、$\chi^{p'}$及$\chi^{p''}$分别是波矢群$G(\boldsymbol{k})$,$G(\boldsymbol{k}')$及$G(\boldsymbol{k}'')$的不可约关涉表示;R_i,R_j'及R_l''分别是产生$\boldsymbol{k}$的、$\boldsymbol{k}'$的及$\boldsymbol{k}''$的波矢星的转动算符;J_k、$J_{k'}$及$J_{k''}$由式(6.7-3)定义;δ记号要求$R_i\boldsymbol{k}$、$R_j'\boldsymbol{k}'$及$R_l''\boldsymbol{k}''$满足式(6.7-4)的要求,$n_{kp,k'p'}^{k''p''}$才有可能不为零.当$n_{kp,k'p'}^{k''p''}\neq 0$时,可表为

$$n_{kp,k'p'}^{k''p''}=\frac{1}{g'}\sum_{\{R|t_R\}}\chi^p(\{R|t_R\})\chi^{p'}(\{R|t_R\})\chi^{p''}(\{R|t_R\})^* \tag{6.7-18}$$

式中求和是对所有属于$G(\boldsymbol{k},\boldsymbol{k}',\boldsymbol{k}'')$的群元$\{R|t_R\}$,$g'$是群$G(\boldsymbol{k},\boldsymbol{k}',\boldsymbol{k}'')$的阶.式(6.7-18)的证明与简单空间群式(6.7-15)的证明非常相似[20][21],这里不再详述.

§6.8 双空间群

双空间群的定义 如果空间群G对于晶格平移群T的陪集展开是

$$G=\{R_1|t_1\}T+\{R_2|t_2\}T+\cdots+\{R_h|t_h\}T$$

其转动部分$\{R\}$形成32个点群中的一个.对于简单空间群,平移矢量$t_i=0$.

空间群G的双群(称为**双空间群**)G^{D}是这样定义的:

$$G^{\mathrm{D}}=\{\boldsymbol{R}_1|t_1\}T+\{\overline{\boldsymbol{R}}_1|t_1\}T+\cdots+\{\boldsymbol{R}_h|t_h\}T+\{\overline{\boldsymbol{R}}_h|t_h\}T \tag{6.8-1}$$

式中所有陪集代表元的转动部分构成双点群G_0^{D}.平移群T仍是

双空间群 G^D的不变子群，所以，双简单空间群可表为 $T \wedge G_0^D$.

双空间群 G^D群元的群乘规则是

$$\left.\begin{aligned}
\{R_2|\boldsymbol{t}_2\}\{R_1|\boldsymbol{t}_1\} &= \{R_2R_1|\boldsymbol{t}_2+R_2\boldsymbol{t}_1\}\\
\{\overline{R}_2|\boldsymbol{t}_2\}\{R_1|\boldsymbol{t}_1\} &= \{\overline{R}_2R_1|\boldsymbol{t}_2+R_2\boldsymbol{t}_1\}\\
\{R_2|\boldsymbol{t}_2\}\{\overline{R}_1|\boldsymbol{t}_1\} &= \{R_2\overline{R}_1|\boldsymbol{t}_2+R_2\boldsymbol{t}_1\}\\
\{\overline{R}_2|\boldsymbol{t}_2\}\{\overline{R}_1|\boldsymbol{t}_1\} &= \{\overline{R}_2\overline{R}_1|\boldsymbol{t}_2+R_2\boldsymbol{t}_1\}
\end{aligned}\right\} \qquad (6.8-2)$$

因此，230 个空间群中的每一个空间群 G 都可以构造出一个相应的双空间群 G^D，双空间群 G^D的群元是空间群的两倍．但是，双空间群 G^D的类数则不一定是空间群 G 的类的两倍，这是因为在某些双空间群中，$\{R|\boldsymbol{t}\}$及$\{\overline{R}|\boldsymbol{t}\}$同属一类．对于双简单空间群，由于其商群 G^D/T 的陪集代表元均可表为$\{R_i|0\}$，$\{\overline{R}_i|0\}$的形式，所以其分类规则与双点群的相同；对于双非简单空间群，存在如下两个规则：

(1) 商群 $G(\boldsymbol{k})/T(\boldsymbol{k})$的每一类 C_i中的元是$\{R_i|\boldsymbol{t}_i\}$，若 R_i不是绕某轴转过 π 角的转动，那么，在商群 $G^D(\boldsymbol{k})/T(\boldsymbol{k})$中就形成两类 C_i及 $\overline{C}_i$.

(2) 在商群 $G(\boldsymbol{k})/T(\boldsymbol{k})$的类 C_i中，其转动部分为绕某轴转 π 角时，存在两种情况：a) 不存在另一个与其转轴垂直的二度轴，那么，在商群 $G^D(\boldsymbol{k})/T(\boldsymbol{k})$中为两类；b) 存在另一个与其转轴垂直的二度轴，则在商群 $G^D(\boldsymbol{k})/T(\boldsymbol{k})$中为同一类.

双空间群的不可约表示　在§4.5，我们已讨论过双点群 G_0^D的不可约表示，得到

$$\boldsymbol{D}(\overline{E}) = \pm\boldsymbol{D}(E)$$

其中 $\boldsymbol{D}(E)$是个单位矩阵.

对于双空间群的任意群元$\{R|\boldsymbol{t}\}$可以表示为

$$\{R|\boldsymbol{t}\} = \{\overline{E}|0\}\{\overline{R}|\boldsymbol{t}\}$$

所以，

$$\boldsymbol{D}(\{R|\boldsymbol{t}\}) = \pm\boldsymbol{D}(\{\overline{R}|\boldsymbol{t}\}) \qquad (6.8-3)$$

式(6.8－3)表明，双空间群的不可约表示可分成两种类型，一种属于 $\boldsymbol{D}(\{R|\boldsymbol{t}\})=\boldsymbol{D}(\{\overline{R}|\boldsymbol{t}\})$型，这种类型的不可约表示可以直接从单空间群的不可约表示得到．另一类属于 $\boldsymbol{D}(\{R|\boldsymbol{t}\})=-\boldsymbol{D}(\{\overline{R}|\boldsymbol{t}\})$型，这种类型的不可约表示称为双空间群 G^{D}的**附加不可约表示**，它们可以从相应的双波矢群 $G^{\mathrm{D}}(\boldsymbol{k})$的不可约表示求出．

对于简单双空间群 G^{D}，其点群 G_0^{D} 的群元中，所有使 $\boldsymbol{k}$ 变换到$\boldsymbol{k}+\boldsymbol{G}_h$ 的群元的集合就构成了**双波矢群** $G_0^{\mathrm{D}}(\boldsymbol{k})$．商群 $G_0^{\mathrm{D}}/G_0^{\mathrm{D}}(\boldsymbol{k})$的陪集代表元共有 $m(\boldsymbol{k})$个，它们都是不带杠的群元$\{R_i|0\}$，以其转动算符作用于 $\boldsymbol{k}$，则 $R_i\boldsymbol{k}=\boldsymbol{k}_i \neq \boldsymbol{k}+\boldsymbol{G}_h$．于是，这 $m(\boldsymbol{k})$个不等价的波矢$\{\boldsymbol{k}_i\}$就构成了波矢星．

由双波矢群 $G_0^{\mathrm{D}}(\boldsymbol{k})$的附加不可约表示 $D_{G_{0(\boldsymbol{k})}}^{p\mathrm{D}}$ 导出双空间群的不可约表示 $D_G^{\boldsymbol{k}p\mathrm{D}}$的定理是§6.4.2 **定理一**的推广，即

$$\left.\begin{aligned}
D^{\boldsymbol{k}p}(\{R|\boldsymbol{R}_n\})_{jt,is} &= \begin{cases} D^p(\{R_j^{-1}RR_i|0\})_{t,s}\exp(-\mathrm{i}R_j\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}_n) \\ \qquad\qquad \text{当 } R_j^{-1}RR_i\in G_0^{\mathrm{D}}(\boldsymbol{k}) \\ 0 \qquad \text{其它情况} \end{cases} \\
\text{及 } D^{\boldsymbol{k}p}(\{\overline{R}|\boldsymbol{R}_n\})_{jt,is} &= \begin{cases} D^p(\{R_j^{-1}\overline{R}R_i|0\})_{t,s}\exp(-\mathrm{i}R_j\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}_n) \\ \qquad\qquad \text{当 } R_j^{-1}\overline{R}R_i\in G_0^{\mathrm{D}}(\boldsymbol{k}) \\ 0 \qquad \text{其它情况} \end{cases}
\end{aligned}\right\}$$

(6.8－4)

对于双非简单空间群的附加不可约表示，也是从双波矢群 $G^{\mathrm{D}}(\boldsymbol{k})$的附加不可约关涉表示导出的，这时只要将$G^{\mathrm{D}}/G^{\mathrm{D}}(\boldsymbol{k})$的陪集代表元都取成不带杠的$\{R_i|\boldsymbol{\tau}_i\}$，那么，§6.5.2 的**定理一**及**定理二**就可推广应用于求双空间群的附加不可约表示．以

$G^{\mathrm{D}}(\boldsymbol{k})/T(\boldsymbol{k})$代替 $G(\boldsymbol{k})/T(\boldsymbol{k})$（$T(\boldsymbol{k})$是由满足式(6.5－3)的平移算符构成的平移群），那么§6.5.2 的**定理三**就可以推广到双空间群的情况.

双空间群的不可约表示的基函数不是标量函数，而是**旋量函数**，其分量都是布洛赫波函数.若以旋量函数变换算符 $O_{\{R_i|\tau_i\}}$ 作用于双波矢群 $G^{\mathrm{D}}(\boldsymbol{k})$的关涉表示的基函数上，就可以得到双空间群不可约表示的基函数.

自旋－轨道耦合　在§5.5，我们已经了解到，由于自旋轨道耦合而引起能级分裂的情况，可以从约化双群 G^{D}的直积表示 $D^{i\otimes\frac{1}{2}}$为其不可约表示的直和得到.下面我们将这一般的结论，应用于空间群的情况.

先考虑简单空间群的情况.如果 D_G^{kp} 是由波矢群 $G_0(\boldsymbol{k})$的不可约表示导出的单群 G 的不可约表示，则 $D_G^{kp}\otimes D^{\frac{1}{2}}$就是双空间群的直积表示，它是由双波矢群的表示 $D_{G_0(\boldsymbol{k})}^{p\mathrm{D}}\otimes D^{\frac{1}{2}}$导出来的.如果 $D_{G_0(\boldsymbol{k})}^{q\mathrm{D}}$，$D_{G_0(\boldsymbol{k})}^{r\mathrm{D}}$，…是双波矢群 $G_0^{\mathrm{D}}(\boldsymbol{k})$的附加的不可约表示，那么，

$$D_{G_0}^{p}(\boldsymbol{k})\otimes D^{\frac{1}{2}}=a_qD_{G_0^{\mathrm{D}}(\boldsymbol{k})}^{q}\oplus a_rD_{G_0^{\mathrm{D}}(\boldsymbol{k})}^{r}\oplus\cdots\qquad(6.8-5)$$

相应地，应有

$$D_G^{kp\mathrm{D}}\otimes D^{\frac{1}{2}}=a_qD_G^{kq\mathrm{D}}\oplus a_rD_G^{kr\mathrm{D}}\oplus\cdots\qquad(6.8-6)$$

式中 $D_G^{kq\mathrm{D}}$、$D_G^{kr\mathrm{D}}$是双空间群 G^{D}的不可约表示.它们是按式(6.8－4)从双波矢群 $G_0^{\mathrm{D}}(\boldsymbol{k})$导出来的.由式(6.8－5)及(6.8－6)看出，能级如何分裂，完全由点群 $G_0^{\mathrm{D}}(\boldsymbol{k})$的直积表示的约化来决定.

只要以 $G(\boldsymbol{k})$及 $G^{\mathrm{D}}(\boldsymbol{k})$分别代替 $G_0(\boldsymbol{k})$及 $G_0^{\mathrm{D}}(\boldsymbol{k})$，则式(6.8－5)及(6.8－6)就可应用于非简单空间群的情况.如果 $\boldsymbol{k}$ 是简约

布里渊区内部的点，根据式(6.5－11)就可以从 $G_0(\boldsymbol{k})$的不可约表示导出 $G(\boldsymbol{k})$的不可约关涉表示. 所以，自旋轨道耦合引起的能级分裂仍由点群 $G_0(\boldsymbol{k})$及 $G_0^{\mathrm{D}}(\boldsymbol{k})$确定.

式(6.8－6)中的约化系数可以由式(5.5－36)得到. 表 6.14 列出了立方空间群O_{h}^1，O_{h}^5，O_{h}^7及O_{h}^9在Γ点($\boldsymbol{k}=0$)处的约化序列. 由这个表就可以方便地得到在 Γ 点的能级由于自旋轨道耦合引起的分裂情况. 表中的 D_j 表示不考虑自旋轨道耦合时，能级所属的不可约表示，下面一行给出了考虑自旋轨道耦合后能级属于双群的哪些不可约表示. 例如，不存在自旋轨道耦合时，能级属于$\Gamma_{25'}$，这是个三维表示，考虑了电子的自旋后，这是个六重简并的能级. 当存在自旋轨道耦合时，这个能级就会分裂成为两个能级，其中一个是属 Γ_7^+ 的二重简并能级，另一个是属 $\Gamma+_8$ 的四重简并的能级，这正是半导体锗及硅的价带顶的情况. 利用 Γ_8^+ 能级上的空穴吸收红外光子能量而跃迁到 Γ_7^+ 能级上的实验，测定了锗及硅价带顶的自旋轨道耦合分裂值 Δ 为

表 6.14　立方空间群 O_{h}^1，O_{h}^5，O_{h}^7及 O_{h}^9在 Γ 点处的约化序列

D_j	Γ_1	Γ_2	Γ_{12}	$\Gamma_{15'}$	$\Gamma_{25'}$	$\Gamma_{1'}$	$\Gamma_{2'}$	$\Gamma_{12'}$	Γ_{15}	Γ_{25}
$D_j\otimes D^{\frac{1}{2}}$	Γ_6^+	Γ_7^+	Γ_8^+	$\Gamma_6^+\oplus\Gamma_8^+$	$\Gamma_7^+\oplus\Gamma_8^-$	Γ_6^-	Γ_7^-	Γ_8^-	$\Gamma_6^-\oplus\Gamma_8^-$	$\Gamma_7^-\oplus\Gamma_8^-$

$$\Delta_{\mathrm{Ge}}=0.20\ \mathrm{eV},\qquad \Delta_{\mathrm{Si}}=0.044\ \mathrm{eV}.$$

§6.9　时间反演对称性和能级的简并度

用以计算晶体能带的单电子薛定谔方程由式(5.1－1)给出，其中 ψ 是布洛赫波 $\psi_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r})=\mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}}u_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r})$，哈密顿算符 $\hat{H}(\boldsymbol{r})$是个不包含电子自旋的实的算符. 因此，时间反演算符 T 就是复共轭算符K. 将式(5.1－1)两边取复共轭，得

$$\hat{H}(\boldsymbol{r})\psi_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r})^* = E(\boldsymbol{k})\psi_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r})^* \qquad (6.9-1)$$

其中,$\psi_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r})^*$是波矢为$-\boldsymbol{k}$的布洛赫波$\psi_{-\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r})$.若以$-\boldsymbol{k}$代入式(5.1-1)中,则有

$$\hat{H}(\boldsymbol{r})\psi_{-\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r}) = E(-\boldsymbol{k})\psi_{-\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r})$$

与式(6.8-1)相比,即得

$$E(\boldsymbol{k}) = E(-\boldsymbol{k}) \qquad (6.9-2)$$

它对于布里渊区中的任意$\boldsymbol{k}$成立.式(6.9-2)表明,由于考虑了时间反演对称性,电子能带在布里渊区内具有反演对称性.

前面已经证明了电子能带具有空间群的点群G_0的对称性.若G_0包含了空间反演I,则不论考虑不考虑时间反演对称性,式(6.9-2)都成立.若G_0不包含空间反演I,则式(6.9-2)是在考虑了时间反演对称性后才成立的.

当系统的$\hat{H}(\boldsymbol{r})$存在时间反演对称性时,电子的能级是否亦相应地出现额外的简并度,取决于能级所属的不可约表示的特性.这些特性的判据已由式(2.14-19)给出,并重新列于表5.11中.在讨论晶体电子的能带时,判据中的群元R应是空间群的群元$\{R|\boldsymbol{t}_R\}$,求和应遍及所有空间群的群元.因此,直接利用式(2.14-19)进行判断几乎是不可能的.为此,需要根据空间群的不可约表示的理论,将一般的表达式(2.14-19)改写成方便地应用于空间群的形式.

首先考虑简单空间群的情况.根据式(2.14-19)式(6.4-6)及表5.11有

$$\sum \chi^{kp}(\{R \mid \boldsymbol{R}_n\})^2 = \sum_{R,R_j,\boldsymbol{R}_n} \chi^p(\{R_j^{-1}R^2R_j \mid 0\})\exp[-\mathrm{i}R_j\boldsymbol{k}\cdot(R\boldsymbol{R}_n + \boldsymbol{R}_n)]$$

$$=\begin{cases} g & (1)\ \text{无附加简并度} \\ 0 & (2)\ \text{简并度加倍} \\ -g & (3)\ \text{简并度加倍} \end{cases} \qquad (6.9-3)$$

上式左边是对空间群 G 的所有群元求和，右边则是对 $\{R_j^{-1}RR_j|0\}\in G_0(\boldsymbol{k})$ 的那些 R,R_j 以及对 $\boldsymbol{R}_n$ 求和.其中

$$\sum_{\boldsymbol{R}_n}\exp[-\mathrm{i}R_j\boldsymbol{k}\cdot(R\boldsymbol{R}_n+\boldsymbol{R}_n)]=\sum_{\boldsymbol{R}_n}\exp[-\mathrm{i}(R^{-1}+E)R_j\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}_n]$$
$$=N\delta[(R^{-1}+E)R_j\boldsymbol{k}-\boldsymbol{G}_m] \qquad (6.9-4)$$

令 $\boldsymbol{G}_m=0$，得

$$R^{-1}R_j\boldsymbol{k}=-R_j\boldsymbol{k}$$

以 R 左乘上式后，再以 R_j^{-1} 左乘，得

$$R_j^{-1}RR_j\boldsymbol{k}=-\boldsymbol{k} \qquad (6.9-5)$$

$$(R_j^{-1}RR_j)(R_j^{-1}RR_j)\boldsymbol{k}=R_j^{-1}R^2R_j\boldsymbol{k}=\boldsymbol{k} \qquad (6.9-6)$$

即

$$R_j^{-1}R^2R_j\in G_0(\boldsymbol{k})$$

令 $Q=R_j^{-1}RR_j$，则式(6.9－5)及(6.9－6)可改写成

$$Q\boldsymbol{k}=-\boldsymbol{k},\qquad Q^2\boldsymbol{k}=\boldsymbol{k} \qquad (6.9-7)$$

将式(6.9－4)及(6.9－7)代回式(6.9－3)后，得

$$\sum\chi^{kp}(\{R\mid\boldsymbol{R}_n\})^2=Nm(\boldsymbol{k})\sum_{Q}\chi^{p}(\{Q\mid 0\})^2=\begin{cases} g & (1) \\ 0 & (2) \\ -g & (3) \end{cases}$$

其中 g 是空间群 G 的阶，且 $g=Ng_0=Nm(\boldsymbol{k})g_0(\boldsymbol{k})$. 因此，上式变成

$$\sum_{Q}\chi^{p}(\{Q\mid 0\})^{2}=\begin{cases}g_0(\boldsymbol{k}) & (1)\ 无附加简并度\\ 0 & (2)\ 简并度加倍\\ -g_0(\boldsymbol{k}) & (3)\ 简并度加倍\end{cases}\qquad(6.9-8)$$

这就是简单空间群不可约表示特性的判据.

例 晶体具有简单空间群的对称性时，电子能带在布里渊区中不同点处的简并度.

首先讨论空间群 O_h^5 及 O_h^7 的情况. 这两个空间群的点群 G_0 均为**八面体群** O_h.

$\boldsymbol{k}$ 是布里渊区一般点的波矢. 这种点的波矢群 $G_0(\boldsymbol{k})=\{E|0\}$. 所以，$g_0(\boldsymbol{k})=1$. 以 O_h 群的元作用于 $\boldsymbol{k}$，仅有 $I\boldsymbol{k}=-\boldsymbol{k}$，$I^2\boldsymbol{k}=E\boldsymbol{k}=\boldsymbol{k}$，以 $Q=I$ 代入式(6.8-8)，得

$$\sum_{Q}\chi^{p}(\{E\mid 0\})=1=g_0(\boldsymbol{k}),\quad 属情况(1).$$

因此，在不考虑电子自旋时，时间反演对称性不会使布里渊区中一般点处的能级 $E(\boldsymbol{k})$ 增加简并度.

$\boldsymbol{k}$ 是对称面上的波矢. 反演 $\{I|0\}$ 及绕垂直于对称面的轴转过 π 角的操作 $\{c_2|0\}$ 都可以使 $\boldsymbol{k}$ 变到等价于 $-\boldsymbol{k}$ 的波矢 $\boldsymbol{k}'$ 处. 这些点的波矢群 $G_0(\boldsymbol{k})$ 的阶为 $g_0(\boldsymbol{k})=2$ 时，其两个不可约表示均为一维的，且 $\chi^{p}(\{I|0\}^2)=\chi^{p}(\{c_2|0\}^2)=\chi^{p}(\{E|0\})=1$，所以，$\sum_{Q}\chi^{p}(\{Q\mid 0\}^{2})=2$，表明这些对称面上的点的能级，不会因时间反演对称性而增加简并度.

同样可以讨论在对称轴上的点处的能级，亦不因时间反演对称性而增加简并度.

现在讨论闪锌矿结构的简单空间群 T_d^2 的情况. 空间群 T_d^2 的点群是 T_d 群，不包含反演 $\{I|0\}$，所以，$E(\boldsymbol{k})=E(-\boldsymbol{k})$ 的对称性

是由于时间反演对称性引起的.

取布里渊区中一般点的波矢 $\boldsymbol{k}$,在 T_d群中没有一个群元可使 $\boldsymbol{k}$ 变换到等价于 $-\boldsymbol{k}$ 的波矢,所以,$\sum_Q \chi^p(\{Q\mid 0\}^2)=0$,属情况(2),故该处能级的简并度因时间反演对称性而加倍.

取 Δ 轴上的点时,$\boldsymbol{k}=\frac{\pi}{a}(0,0,2\kappa)$,其中 $0<\kappa<1$. 波矢群 $G_0(\boldsymbol{k})$是点群 C_{2v},共有四个群元,分成四类:E;c_{2z};Ic_{2xy};$Ic_{2x\bar{y}}$. 在空间群的点群 T_d群中,有下列四个群元可使 $\boldsymbol{k}$ 变换到等价于 $-\boldsymbol{k}$ 的波矢处:c_{2x},c_{2y},Ic_{4z}及 Ic_{4z}^{-1}.且

$$\{c_{2x}|0\}^2=\{c_{2y}|0\}^2=\{E|0\},\{Ic_{4z}|0\}^2=\{Ic_{4z}^{-1}|0\}^2=\{c_{2z}|0\}.$$

由 C_{2v}群的特征标表可见,

$\sum_Q \chi^{\Delta_1,\Delta_2}(\{Q\mid 0\}^2)=4$,属情况(1),无附加简并度.

$\sum_Q \chi^{\Delta_3,\Delta_4}(\{Q\mid 0\}^2)=0$,属情况(2),存在附加简并度,

即在 Δ 轴上的波矢 $\boldsymbol{k}$ 处,属不可约表示 Δ_3 及 Δ_4 的能级是粘在一起的.

C_{2v}群的特征标表列于下

	E	c_{2z}	Ic_{2xy}	$Ic_{2x\bar{y}}$
Δ_1	1	1	1	1
Δ_2	1	1	−1	−1
Δ_3	1	−1	−1	1
Δ_4	1	−1	1	−1

对于非简单空间群,亦可从式(2.14−19)及给出非简单空间群不可约表示的公式(6.5−6),得到非简单空间群的判据为

$$\sum \chi^p(\{Q\mid t\}^2)=\begin{cases} g_0/m(\boldsymbol{k}) & (1)\\ 0 & (2)\\ -g_0/m(\boldsymbol{k}) & (3)\end{cases} \qquad (6.9-9)$$

式中左边是对空间群 G 的商群 G/T 的所有陪集代表元 $\{Q|\boldsymbol{t}\}$ 求和，其中，转动算符 Q 具有性质 $Q\boldsymbol{k}=-\boldsymbol{k}+\boldsymbol{G}_m$，$\{Q|\boldsymbol{t}\}^2\in G(\boldsymbol{k})$. g_0 是空间群的点群 G_0 的阶，$m(\boldsymbol{k})$ 是波矢星中的波矢数. $\chi^p(\{Q|\boldsymbol{t}\}^2)$ 是群元 $\{Q|\boldsymbol{t}\}^2$ 在波矢群 $G(\boldsymbol{k})$ 的关涉表示 $D^p_{G(\boldsymbol{k})}$ 中的特征标. 上式的推导与式(6.9－8)的推导过程是平行的. 式(6.5－2)给出 $m(\boldsymbol{k})=g_0/g_0(\boldsymbol{k})$，所以，式(6.9－9)可重新写成

$$\sum\chi^p(\{Q\mid t\}^2)=\begin{cases}g_0(\boldsymbol{k}) & (1)\ \text{无附加简并度}\\ 0 & (2)\ \text{简并度加倍}\\ -g_0(\boldsymbol{k}) & (3)\ \text{简并度加倍}\end{cases}\qquad(6.9-10)$$

其中 $g_0(\boldsymbol{k})$ 是波矢群 $G(\boldsymbol{k})$ 的点群 $G_0(\boldsymbol{k})$ 的阶.

当晶体电子的哈密顿算符 $\hat{H}(\boldsymbol{r})$ 包含了电子的自旋轨道耦合项时，$\hat{H}(\boldsymbol{r})$ 就不是实的了. 时间反演算符 $T=\hat{\sigma}_yK$ 或 $T=I\hat{\sigma}_yK$，其中 K 为复共轭算符. 薛定谔方程的群就应是双空间群. 如果 $\hat{H}(\boldsymbol{r})$ 具有时间反演对称性，则

$$\hat{\sigma}_y^{-1}\hat{H}(\boldsymbol{r})\hat{\sigma}_y=\hat{H}(\boldsymbol{r})^*\qquad(6.9-11)$$

取薛定谔方程的复共轭，并利用上式，就得到

$$\hat{H}(\boldsymbol{r})[\hat{\sigma}_y\psi_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r})^*]=E(\boldsymbol{k})[\hat{\sigma}_y\psi_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r})^*]\qquad(6.9-12)$$

上式表明，当系统的哈密顿算符在时间反演下不变时，$\hat{\sigma}_y\psi_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r})^*$ 也是相应于能量 $E(\boldsymbol{k})$ 的本征函数，因此，$E(\boldsymbol{k})$ 的简并度可能增加，这取决于 $E(\boldsymbol{k})$ 所属的不可约表示的特性. 不可约表示特性的判据是式(6.9－8)及(6.9－9)的推广. 对于简单空间群有

$$\sum\chi^p(\{Q\mid 0\}^2)=\begin{cases}g_0(\boldsymbol{k}) & (1)\ \text{存在附加简并度}\\ 0 & (2)\ \text{存在附加简并度}\\ -g_0(\boldsymbol{k}) & (3)\ \text{不存在附加简并度}\end{cases}$$

(6.9－13)

上式左边是对空间群的点群 G_0 中的所有满足 $\boldsymbol{Qk}=-\boldsymbol{k}+\boldsymbol{G}_m$ 的群元$\{Q|0\}^2$ 求和，$g_0(\boldsymbol{k})$是波矢群 $G_0(\boldsymbol{k})$的阶，$\chi^p(\{Q|0\}^2)$为$\{Q|0\}^2$ 在双波矢群 $G_0^{\mathrm{D}}(\boldsymbol{k})$的不可约表示中的特征标．与单群情况相似，$\{Q|0\}$可以不是双波矢群 $G_0^{\mathrm{D}}(\boldsymbol{k})$的群元，但$\{Q|0\}^2$ 必须是双波矢群 $G_0^{\mathrm{D}}(\boldsymbol{k})$的群元．

以 O_{h}^5的双空间群为例，对于对称点 K 与 U 及对称轴 Σ、S 及 Z，其双波矢群 $G_0^{\mathrm{D}}(\boldsymbol{k})$均为双点群 $C_{2\mathrm{v}}^{\mathrm{D}}$，这个群共有五类：$C_1=E$；$C_2=\bar{E}$；$C_3=c_{2yz},\ \bar{c}_{2yz}$；$C_4=Ic_{2x},I\bar{c}_{2x}$；$C_5=Ic_{2yz},I\bar{c}_{2yz}$．$C_{2\mathrm{v}}^{\mathrm{D}}$群仅有一个二维的附加不可约表示，其特征标如下：

C_1	C_2	C_3	C_4	C_5
2	−2	0	0	0

满足 $\boldsymbol{Qk}=-\boldsymbol{k}+\boldsymbol{G}_m$ 的转动Q 只有c_2 及 I，而在双群中$\{c_2|0\}^2=\{\bar{E}|0\}$，$\{I|0\}^2=\{E|0\}$，所以 $\sum\chi^p(\{Q|0\}^2)=0$ 属情况(2)，故存在附加的简并度．

对于双非简单空间群 G^{D}的不可约表示的判据可写成

$$\sum\chi^p(\{Q\mid \boldsymbol{t}\}^2)=\begin{cases} g_0/m(\boldsymbol{k}) & (1)\ \text{存在附加的简并度} \\ 0 & (2)\ \text{存在附加的简并度} \\ -g_0/m(\boldsymbol{k}) & (3)\ \text{不存在附加的简并度} \end{cases}$$

上式左边是对所有的变换$\{Q|\boldsymbol{t}\}$求和，其中$\{Q|\boldsymbol{t}\}$是商群 G/T 的陪集代表元，且满足 $\boldsymbol{Qk}=-\boldsymbol{k}+\boldsymbol{G}_m$．$g_0$ 是双空间群的点群 G_0^{D}的阶，$m(\boldsymbol{k})$是波矢星中波矢 $\boldsymbol{k}$ 的数目，$\chi^p(\{Q|\boldsymbol{t}\}^2)$是群元$\{Q|\boldsymbol{t}\}^2$在双波矢群 $G^{\mathrm{D}}(\boldsymbol{k})$的附加不可约表示$\chi^p$ 中的特征标．

现在考虑双非简单空间群 $D_{6\mathrm{h}}^{4D}$在 A 处能级的简并度．A 点的波矢是 $\boldsymbol{k}=\left(0,0,\frac{\pi}{c}\right)$．在这点的商群$G^{\mathrm{D}}(\boldsymbol{k})/T(\boldsymbol{k})$的附加表示的特征标表列于表 6.15．

表 6.15　商群 $G(k)/T(k)$的附加不可约表示的特征标表

$\left[对\ k=\left(0,0,\frac{\pi}{c}\right)\right]$

陪集代表元	A_4	A_5	A_6
$\{E\mid 0\}$	2	2	4
$\{\bar{E}\mid 0\}$	−2	−2	−4
$\{\bar{E}\mid \boldsymbol{a}_1\}$	−2	−2	−4
$\{E\mid \boldsymbol{a}_1\}$	2	2	4
$\{c_{6z}, c_{6z}^{-1}\mid \boldsymbol{\tau}, \boldsymbol{\tau}+\boldsymbol{a}_1\}$	0	0	0
$\{\bar{c}_{6z}, \overline{c_{6z}^{-1}}\mid \boldsymbol{\tau}, \boldsymbol{\tau}+\boldsymbol{a}_1\}$	0	0	0
$\{c_{3z}, c_{3z}^{-1}\mid 0\}$	−2	−2	2
$\{c_{3z}, \overline{c_{3z}^{-1}}\mid 0\}$	2	2	−2
$\{c_{3z}, c_{3z}^{-1}\mid \boldsymbol{a}_1\}$	2	2	−2
$\{\bar{c}_{3z}, \overline{c_{3z}^{-1}}\mid \boldsymbol{a}_1\}$	−2	−2	2
$\{c_{2z}, \bar{c}_{2z}\mid \boldsymbol{\tau}, \boldsymbol{\tau}+\boldsymbol{a}_1\}$	0	0	0
$\{c_{2x}, c_{2A}, c_{2B}\mid \boldsymbol{\tau}\}, \{\bar{c}_{2x}, \bar{c}_{2A}, \bar{c}_{2B}\mid \boldsymbol{\tau}+\boldsymbol{a}_1\}$	2i	−2i	0
$\{\bar{c}_{2x}, \bar{c}_{2A}, \bar{c}_{2B}\mid \boldsymbol{\tau}\}, \{c_{2x}, c_{2A}, c_{2B}\mid \boldsymbol{\tau}+\boldsymbol{a}_1\}$	−2i	2i	0
$\{c_{2y}, c_{2C}, c_{2D}, \bar{c}_{2y}, \bar{c}_{2C}, \bar{c}_{2D}\mid 0, \boldsymbol{a}_1\}$	0	0	0
$\{I\mid \boldsymbol{\tau}, \boldsymbol{\tau}+\boldsymbol{a}_1\}$	0	0	0
$\{\bar{I}\mid \boldsymbol{\tau}, \boldsymbol{\tau}+\boldsymbol{a}_1\}$	0	0	0
$\{Ic_{6z}, Ic_{6z}^{-1}\mid 0, \boldsymbol{a}_1\}$	0	0	0
$\{\overline{Ic}_{6z}, \overline{Ic_{6z}^{-1}}\mid 0, \boldsymbol{a}_1\}$	0	0	0
$\{Ic_{3z}, Ic_{3z}^{-1}\mid \boldsymbol{\tau}, \boldsymbol{\tau}+\boldsymbol{a}_1\}$	0	0	0
$\{\overline{Ic}_{3z}, \overline{Ic_{3z}^{-1}}\mid \boldsymbol{\tau}, \boldsymbol{\tau}+\boldsymbol{a}_1\}$	0	0	0
$\{Ic_{2z}, \overline{Ic}_{2z}\mid 0, \boldsymbol{a}_1\}$	0	0	0
$\{Ic_{2x}, Ic_{2A}, Ic_{2B}, \overline{Ic}_{2x}, \overline{Ic}_{2A}, \overline{Ic}_{2B}\mid 0\}$	0	0	0
$\{Ic_{2x}, Ic_{2A}, Ic_{2B}, \overline{Ic}_{2x}, \overline{Ic}_{2A}, \overline{Ic}_{2B}\mid \boldsymbol{a}_1\}$	0	0	0
$\{Ic_{2y}, Ic_{2C}, Ic_{2D}, \overline{Ic}_{2y}, \overline{Ic}_{2C}, \overline{Ic}_{2D}\mid \boldsymbol{\tau}, \boldsymbol{\tau}+\boldsymbol{a}_1\}$	0	0	0

其中 $\boldsymbol{\tau}=\left(\frac{a}{2},\frac{\sqrt{3}}{6}a,\frac{c}{2}\right)$

利用上面给出的双非简单空间群不可约表示的判据，知附加表示 A_4 及 A_5 是属于情况(2)的，由于时间反演对称性而使属于它们的能级粘在一起．

可见，由于时间反演对称性的存在，能带在布里渊区各点处的简并度可能发生变化，更为详细的讨论可在有关的资料中找到[3][8][11]．

§6.10 群论在能带计算中的应用

晶体具有空间群的对称性．晶体电子的波函数是布洛赫波，能量本征值分裂为能带．不同的能带计算方法选用不同的已知函数集来构成布洛赫波，如自由电子近似选用平面波，紧束缚近似选用原子轨道波函数，正交化平面波方法则选平面波与原子轨道波函数的线性组合．在§5.2已经指出，如果将已知函数集组合成依薛定谔方程群的不可约表示变换的对称化波函数，则久期行列式就会分裂成若干个子行列式，从而使求解薛定谔方程的工作量大为减少．如何用球谐函数，平面波及原子波函数组成依空间群的不可约表示变换的**对称化波函数**，这是本节首先要讲述的内容[11][14]．

在求解单电子薛定谔方程时，总会遇到能量积分 $H_{ij}=(\psi_i,\hat{H}\psi_j)$ 的计算问题．由于 $\hat{H}$ 具有晶格的对称性，所以，可以利用 $\hat{H}$ 的对称性，使 H_{ij} 由少数几个参量来表示．这是本节要讲述的第二部分内容[11][14]．

§6.10.1 对称化波函数

对称化球谐函数　$|m|\leqslant l$ 的球谐函数 $Y_l^m(\theta,\varphi)$ 可表为

$$Y_l^m(\theta,\varphi)=P_l^m(\cos\theta)\exp(\mathrm{i}m\varphi) \qquad (6.10-1)$$

其中,θ 及 φ 是球坐标中的两个参数,P_l^m 称为缔合勒让德多项式.球谐函数是原子轨道波函数中与角度有关的部分,最常用的是 l 较小的九个球谐函数,它们是

$$\left.\begin{array}{ll}
l=0 & m_l=0,Y_0^0(\theta,\varphi)=s=\sqrt{\dfrac{1}{4\pi}} \\
l=1 & \left\{\begin{array}{l}
m_l=1,Y_1^1(\theta,\varphi)=p_{+1}=\sqrt{\dfrac{3}{8\pi}}\sin\theta e^{i\varphi} \\
m_l=0,Y_1^0(\theta,\varphi)=p_0=\sqrt{\dfrac{3}{4\pi}}\cos\theta \\
m_l=-1,Y_1^{-1}(\theta,\varphi)=p_{-1}=\sqrt{\dfrac{3}{8\pi}}\sin\theta e^{-i\varphi}
\end{array}\right. \\
l=2 & \left\{\begin{array}{l}
m_l=2,Y_2^2(\theta,\varphi)=d_{+2}=\sqrt{\dfrac{15}{32\pi}}\sin^2\theta e^{i2\varphi} \\
m_l=1,Y_2^1(\theta,\varphi)=d_{+1}=\sqrt{\dfrac{15}{8\pi}}\sin\theta\cos\theta e^{i\varphi} \\
m_l=0,Y_2^0(\theta,\varphi)=d_0=\sqrt{\dfrac{5}{16\pi}}(3\cos^2\theta-1) \\
m_l=-1,Y_2^{-1}(\theta,\varphi)=d_{-1}=\sqrt{\dfrac{15}{8\pi}}\sin\theta\cos\theta e^{-i\varphi} \\
m_l=-2,Y_2^{-2}(\theta,\varphi)=d_{-2}=\sqrt{\dfrac{15}{32\pi}}\sin^2\theta e^{-i2\varphi}
\end{array}\right.
\end{array}\right\} \qquad (6.10-2)$$

式中的 l 及 m_l 均为量子数,l 与 θ 有关,m_l 与 φ 有关.为便于应用,一般将上述球谐函数重新组合为

$$
\left.\begin{aligned}
&s=\sqrt{\frac{1}{4\pi}}\\
&p_x=\frac{1}{2}[p_{+1}+p_{-1}]=\sqrt{\frac{3}{4\pi}}\sin\theta\cos\varphi\\
&p_y=\frac{1}{2}[-\mathrm{i}(p_{+1}-p_{-1})]=\sqrt{\frac{3}{4\pi}}\sin\theta\sin\varphi\\
&p_z=p_0=\sqrt{\frac{3}{4\pi}}\cos\theta\\
&d_{x^2-y^2}=\frac{1}{2}[d_{+2}+d_{-2}]=\sqrt{\frac{15}{16\pi}}\sin^2\theta\cos2\varphi\\
&\qquad=\sqrt{\frac{15}{16\pi}}\sin^2\theta(\cos^2\varphi-\sin^2\varphi)\\
&d_{xy}=\frac{1}{2}[-\mathrm{i}(d_{+2}-d_{-2})]=\sqrt{\frac{15}{16\pi}}\sin^2\theta\sin2\varphi\\
&\quad=\sqrt{\frac{15}{4\pi}}\sin^2\theta\cos\varphi\sin\varphi\\
&d_{xz}=\frac{1}{2}(d_{+1}+d_{-1})=\sqrt{\frac{15}{4\pi}}\sin\theta\cos\theta\sin\varphi\\
&d_{yz}=\frac{1}{2}[-\mathrm{i}(d_{+1}-d_{-1})]=\sqrt{\frac{15}{4\pi}}\sin\theta\cos\theta\sin\varphi\\
&d_{z^2}=d_0=\sqrt{\frac{15}{16\pi}}(3\cos^2\theta-1)
\end{aligned}\right\}\quad(6.10-3)
$$

这些函数的方向特征由图 6－14 给出.

取直角坐标系 $Oxyz$ 的 z 轴与球坐标系的极轴重合，则有

$$
x=r\sin\theta\cos\varphi\quad y=r\sin\theta\sin\varphi\quad z=r\cos\theta\qquad(6.10-4)
$$

在对称操作算符的作用下，r 是不变的，由上式看出，x 的变换与 $\sin\theta\cos\varphi$ 相同，y 的变换与 $\sin\theta\sin\varphi$ 相同，z 的变换与 $\cos\theta$ 相同. 由此可见，式(6.10－3)的函数在对称操作算符作用下，其变换性质由下标表示，即 p_x 如同 x 那样变换，其它类推. 当一个群的不

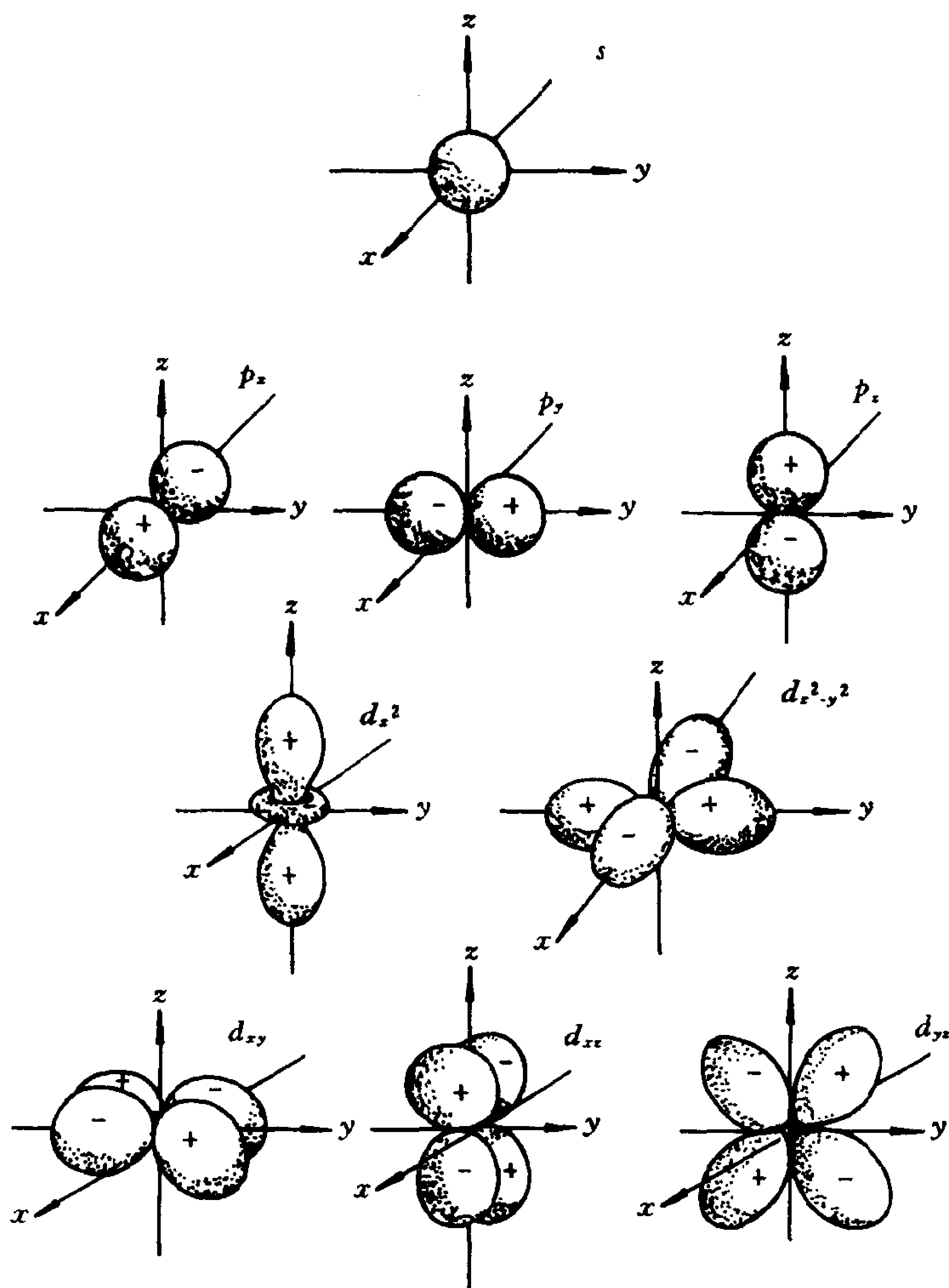


图 6.14 $l=0,1$ 及 2 的原子轨道的方向特性

可约表示的基函数的变换性质如同 s 态波函数的变换性质一样，就称这个不可约表示为 s 类的；当群的某不可约表示的基函数是依 x、y 及 z 变换的，那么，这个表示就称作 p 类的；相似地，群的

不可约表示也可以是 d 类的、f 类的,…….

利用投影算符,可以用式(6.10-3)中的函数组合成波矢群的不可约表示的基函数.体心立方空间群 O_h^9 及面心立方空间群 O_h^5 在布里渊区内各对称点、对称轴、对称面的波矢群 $G_0(\boldsymbol{k})$ 的各不可约表示的各列基函数,可在参考书目[11]找到.

对称化平面波[10] 对称化平面波可用于近自由电子近似及正交化平面波(O.P.W)法.

具有波矢为 $\boldsymbol{k}$ 的平面波,可写作

$$\varphi_{km}(\boldsymbol{r})=\exp[\mathrm{i}(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{G}_m)\cdot\boldsymbol{r}]\text{(略去了归一化常数)} \tag{6.10-5}$$

式中 $\boldsymbol{G}_m$ 是倒格矢.$\varphi_{km}(\boldsymbol{r})$具有布洛赫函数的性质.用投影算符作用于 $\varphi_{km}(\boldsymbol{r})$上,即可得到对称化平面波.现以金刚石的空间群 O_h^7 为例来作具体说明.

金刚石型的晶格是复式格子,由两个面心立方的分格子套构而成.若有一原子位于 A 分格子的格点位置上,则其最近邻是四个相同的位于 B 分格子上的原子.图 6.3(b)画出了一个结晶学原胞中原子的位置.

如果单胞的边长为 a,且直角坐标系的原点位于单胞角上的原子位置上时,则固体物理学原胞的基矢是这样的三个矢量:

$$\boldsymbol{a}_1=\left(0,\frac{1}{2}a,\frac{1}{2}a\right),\boldsymbol{a}_2=\left(\frac{1}{2}a,0,\frac{1}{2}a\right),\boldsymbol{a}_3=\left(\frac{1}{2}a,\frac{1}{2}a,0\right) \tag{6.10-6}$$

在每个固体物理学原胞内,有两个分属于 A、B 分格子的原子.在原胞内,存在两个内部矢量:

(a) 当原点选在某一原子位置处,则有

$$\boldsymbol{\tau}_1=(0,0,0),\quad \boldsymbol{\tau}_2=\boldsymbol{\tau}=\frac{a}{4}(1,1,1)$$

(b) 当原点选在两个原子联线的中点时,有

$$\boldsymbol{d}_1=\frac{a}{8}(1,1,1),\quad \boldsymbol{d}_2=-\frac{a}{8}(1,1,1)$$

用这种方法选取的原点称为**标准原点**.

金刚石结构的空间群 $O_h^7(Fd3m)$是个非简单空间群,O_h^7按纯平移群 T 作陪集展开时的陪集代表元共有 48 个,其中第 1—24 个操作形成点群 T_d.在这些对称操作的作用下,所有的原子均在各自的面心立方分格子中变换,不会发生原子由一个分格子变换到另一个分格子中去的情况;从第 25 个操作起至第 48 个操作,都是复合操作,这些操作可由$\{I|\boldsymbol{\tau}\}$左乘点群 T_d的每一个操作而得到,其中 $\boldsymbol{\tau}$ 是非格矢平移矢量.

$$\boldsymbol{\tau}=\frac{1}{4}(\boldsymbol{a}_1+\boldsymbol{a}_2+\boldsymbol{a}_3)=\frac{a}{4}(1,1,1)$$

48 个陪集代表元已在表 6.1 列出.

由特征标投影算符的一般定义,波矢群 $G(\boldsymbol{k})$的特征标投影算符可写作

$$P^p=\frac{l_p}{g(\boldsymbol{k})}\sum\chi^p_{G(\boldsymbol{k})}(\{R\mid\boldsymbol{t}\})^*P_{\{R|\boldsymbol{t}\}}\qquad(6.10-7)$$

§6.5 **定理三**指出,波矢群 $G(\boldsymbol{k})$的不可约关涉表示 $D^p_{G(\boldsymbol{k})}$可由商群 $G(\boldsymbol{k})/T(\boldsymbol{k})$的不可约关涉表示给出.根据式(6.5-16),$P^p$ 可改写成

$$P^p=\frac{l_p}{g'}\sum\chi^p_{G(\boldsymbol{k})/T(\boldsymbol{k})}(\{R\mid\boldsymbol{t}\}T(\boldsymbol{k}))^*P_{\{R|\boldsymbol{t}\}}\qquad(6.10-8)$$

式中$\{R|\boldsymbol{t}\}$是波矢群 $G(\boldsymbol{k})$按平移群 $T(\boldsymbol{k})$作陪集展开的陪集代表元,求和就是对所有的陪集代表元进行的. g'是商群 $G(\boldsymbol{k})/T(\boldsymbol{k})$的阶,$l_p$ 是不可约关涉表示 $D^p_{G(\boldsymbol{k})/T(\boldsymbol{k})}$的维数.

在近自由电子近似中,将布洛赫波函数展为平面波的线性组合:

$$\psi_{\boldsymbol{k}} = \sum_{\boldsymbol{k}'} a_{\boldsymbol{k}'}\varphi_{\boldsymbol{k}'} = \sum_{\boldsymbol{G}_m} a_{\boldsymbol{k}+\boldsymbol{G}_m}\varphi_{\boldsymbol{k}+\boldsymbol{G}_m}$$

其中

$$\varphi_{\boldsymbol{k}+\boldsymbol{G}_m} = \frac{1}{\sqrt{V}}\mathrm{e}^{\mathrm{i}(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{G}_m)\cdot\boldsymbol{r}} \tag{6.10-9}$$

$\boldsymbol{G}_m$ 是倒格矢.现在考虑 Γ 点($\boldsymbol{k}=0$)平面波的线性组合.这时 $\boldsymbol{G}_m$ 可取离原点最近邻的倒格点的位矢$\{\boldsymbol{G}_{m1}\}$、次近邻的$\{\boldsymbol{G}_{m2}\}$、….现在取$\{\boldsymbol{G}_{m1}\}$的 8 个平面波来组成对称化的平面波.$\{\boldsymbol{G}_{m1}\}$的 8 个平面波是

$$\left.\begin{aligned}
\varphi_1 &= \varphi_{111} = \frac{1}{\sqrt{V}}\mathrm{e}^{\mathrm{i}\frac{2\pi}{a}(x+y+z)}\\
\varphi_2 &= \varphi_{1\bar{1}\bar{1}} = \frac{1}{\sqrt{V}}\mathrm{e}^{\mathrm{i}\frac{2\pi}{a}(x-y-z)}\\
\varphi_3 &= \varphi_{\bar{1}1\bar{1}} = \frac{1}{\sqrt{V}}\mathrm{e}^{\mathrm{i}\frac{2\pi}{a}(-x+y-z)}\\
\varphi_4 &= \varphi_{\bar{1}\bar{1}1} = \frac{1}{\sqrt{V}}\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\frac{2\pi}{a}(x+y-z)}\\
\varphi_5 &= \varphi_{\bar{1}\bar{1}\bar{1}} = \frac{1}{\sqrt{V}}\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\frac{2\pi}{a}(x+y+z)}\\
\varphi_6 &= \varphi_{\bar{1}11} = \frac{1}{\sqrt{V}}\mathrm{e}^{\mathrm{i}\frac{2\pi}{a}(-x+y+z)}\\
\varphi_7 &= \varphi_{1\bar{1}1} = \frac{1}{\sqrt{V}}\mathrm{e}^{\mathrm{i}\frac{2\pi}{a}(x-y+z)}\\
\varphi_8 &= \varphi_{11\bar{1}} = \frac{1}{\sqrt{V}}\mathrm{e}^{\mathrm{i}\frac{2\pi}{a}(x+y-z)}
\end{aligned}\right\} \tag{6.10-10}$$

这 8 个平面波是薛定谔方程 $\hat{H}_0\psi = E\psi$ 的解,其中 $\hat{H}_0 = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2$, $\varphi_i(i=1,\cdots,8)$的本征值是 $E = 3\cdot\frac{\hbar^2}{2ma^2} = 3E_0$.以它们为基组成

商群 $G(0)/T(0)$的一个 8 维表示 D. 商群 $G(0)/T(0)$与点群 O_h 同构,这个群的群元分成 10 类,共有 10 个不可约表示. 8 维的表示 D 就约化为这些不可约表示的直和. 为求出约化系数及对称化平面波,需要知道 $P_{\{R|t\}}\varphi_{k+G_m}(\boldsymbol{r})$的结果. 现将商群 $G(0)/T(0)$的陪集代表元的函数变换算符 $P_{\{R/t\}}$对 φ_i 的作用结果列出来(取标准原点). 为了简便,在表中以 1,2,…,8 代替 $\varphi_1,\varphi_2,\cdots,\varphi_8$.

群元序号	类	φ_1	φ_2	φ_3	φ_4	φ_5	φ_6	φ_7	φ_8	特征标 χ^D
1	E	1	2	3	4	5	6	7	8	8
2	$3c_4^2$	−4	3	2	−1	−8	7	6	−5	0
3		−2	−1	4	3	−6	−5	8	7	
4		−3	4	−1	2	−7	8	−5	6	
5	$6Ic_4$	−3	−1	4	2	−7	−5	8	6	0
6		−2	4	−1	3	−6	8	−5	7	
7		−4	3	−1	2	−8	7	−5	6	
8		−3	4	2	−1	−7	8	6	−5	
9		−2	3	4	−1	−6	7	8	−5	
10		−4	−1	2	3	−8	−5	6	7	
11	$6Ic_2$	−4	2	3	−1	−8	6	7	−5	4
12		−3	2	−1	4	−7	6	−5	8	
13		−2	−1	3	4	−6	−5	7	8	
14		1	3	2	4	5	7	6	8	
15		1	4	3	2	5	8	7	6	
16		1	2	4	3	5	6	8	7	
17	$8c_3$	1	4	2	3	5	8	6	7	2
18		1	3	4	2	5	7	8	6	
19		−4	−1	3	2	−8	−5	7	6	
20		−2	4	3	−1	−6	8	7	−5	
21		−3	2	4	−1	−7	6	8	−5	
22		−4	2	−1	3	−8	6	−5	7	
23		−2	3	−1	4	−6	7	−5	8	
24		−3	−1	2	4	−7	−5	6	8	
25	I	5	6	7	8	1	2	3	4	0
26	$3Ic_4^2$	−8	7	6	−5	−4	3	2	−1	0
27		−6	−5	8	7	−2	−1	4	3	

续表

群元序号	类	φ_1	φ_2	φ_3	φ_4	φ_5	φ_6	φ_7	φ_8	特征标 χ^D
28		-7	8	-5	6	-3	4	-1	2	
29	$6c_4$	-7	-5	8	6	-3	-1	4	2	0
30		-6	8	-5	7	-2	4	-1	3	
31		-8	7	-5	6	-4	3	-1	2	
32		-7	8	6	-5	-3	4	2	-1	
33		-6	7	8	-5	-2	3	4	-1	
34		-8	-5	6	7	-4	-1	2	3	
35	$6c_2$	-8	6	7	5	-4	2	3	-1	0
36		-7	6	-5	8	-3	2	-1	4	
37		-6	-5	7	8	-2	-1	3	4	
38		5	7	6	8	1	3	2	4	
39		5	8	7	6	1	4	3	2	
40		5	6	8	7	1	2	4	3	
41	$8Ic_3$	5	8	6	7	1	4	2	3	0
42		5	7	8	6	1	3	4	2	
43		-8	-5	7	6	-4	-1	3	2	
44		-6	8	7	-5	-2	4	3	-1	
45		-7	6	8	-5	-3	2	4	-1	
46		-8	6	-5	7	-4	2	-1	3	
47		-6	7	-5	8	-2	3	-1	4	
48		-7	-5	6	8	-3	-1	2	4	

为方便,在表 6.16 重新将 O_h群的特征标表列出.

表 6.16 点群 O_h的不可约表示的特征标表

	E	$3c_4^2$	$6Ic_4$	$6Ic_2$	$8c_3$	I	$3Ic_4^2$	$6c_4$	$6c_2$	$8Ic_3$
Γ_1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
$\Gamma_{2'}$	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1
$\Gamma_{25'}$	3	-1	-1	1	0	3	-1	-1	1	0
Γ_{15}	3	-1	-1	1	0	-3	1	1	-1	0
$\Gamma_{12'}$	2	2	0	0	-1	-2	-2	0	0	1
Γ_{12}	2	2	0	0	-1	2	2	0	0	-1
Γ_{25}	3	-1	1	-1	0	-3	1	-1	1	0
$\Gamma_{15'}$	3	-1	1	-1	0	3	-1	1	-1	0
$\Gamma_{1'}$	1	1	-1	-1	1	-1	-1	1	1	-1
Γ_2	1	1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	1

由约化系数的公式 $a_i=\frac{1}{g}\sum_R \chi^i(R)^* \chi(R)$ 及特征标表,得

$$D=\Gamma_1\oplus\Gamma_{25'}\oplus\Gamma_{15}\oplus\Gamma_{2'}$$

下面分别求出依不可约表示 Γ_1、$\Gamma_{25'}$、Γ_{15}及 $\Gamma_{2'}$变换的对称化平面波.

(1) Γ_1 是非简并的,而且只出现一次,所以,

$$\sum_{s=1}^{48}\chi^{\Gamma_1}(L_s)^* P_{L_s}\varphi_i = \eta\cdot f_{11}^1$$

η 是一个常数因子,L_s 是第 s 个群元.我们取 $\varphi_i=\varphi_1$(取 φ_i 中的任一个平面波都得到相同的结果),由于对所有 48 个群元都有 $\chi^{\Gamma_1}(L_s)=1$,所以得

$$\begin{aligned}f_{11}^1=&1-4-2-3-3-2-4-3-2-4-4-3\\&-2+1+1+1+1+1-4-2-3-4-2-3\\&+5-8-6-7-7-6-8-7-6-8-8-7\\&-6+5+5+5+5+5-8-6-7-8-6-7\end{aligned}$$

整理,并归一后得

$$\begin{aligned}f_{11}^1&=\frac{1}{\sqrt{8}}(1-2-3-4+5-6-7-8)\\&=\frac{1}{\sqrt{8}}(\varphi_1-\varphi_2-\varphi_3-\varphi_4+\varphi_5-\varphi_6-\varphi_7-\varphi_8)\end{aligned}$$

(2) $\Gamma_{2'}$是非简并的,而且仅出现一次,所以

$$\sum_{s=1}^{48}\chi^{\Gamma_{2'}}(L_s)^* P_{L_s}\varphi_r = \eta\cdot f_{11}^2$$

注意到,对 O_h群的头 24 个元$\chi^{\Gamma_{2'}}(L_s)=1$,而对后 24 个元则 $\chi^{\Gamma_{2'}}(L_s)=-1$,于是,

$$f_{11}^2=\frac{1}{\sqrt{8}}(1-2-3-4-5+6+7+8)$$

$$=\frac{1}{\sqrt{8}}(\varphi_1-\varphi_2-\varphi_3-\varphi_4-\varphi_5+\varphi_6+\varphi_7+\varphi_8)$$

(3) $\Gamma_{25'}$是三度简并，但仅出现一次，用投影算符依次作用于φ_1、φ_2、φ_3及φ_4上，得

$$\begin{aligned}\psi_1 = \sum_{s=1}^{48}\chi^{\Gamma_{25'}}(L_s)^* P_{L_s}\varphi_1 &= 3\varphi_1+(\varphi_4+\varphi_2+\varphi_3)\\ &+(\varphi_3+\varphi_2+\varphi_4+\varphi_3+\varphi_2+\varphi_4)+(-\varphi_4-\varphi_3\\ &-\varphi_2+3\varphi_1)+3\varphi_5+(\varphi_8+\varphi_6+\varphi_7)+(2\varphi_6+2\varphi_8\\ &+2\varphi_7)-\varphi_8-\varphi_7-\varphi_6+3\varphi_5\\ &=6\varphi_1+2(\varphi_2+\varphi_3+\varphi_4)+6\varphi_5+2(\varphi_6+\varphi_7+\varphi_8)\end{aligned}$$

同理得

$$\begin{aligned}\psi_2 &= \sum_{s=1}^{48}\chi^{\Gamma_{25'}}(L_s)^* P_{L_s}\varphi_2\\ &=2\varphi_1+6\varphi_2-2\varphi_3-2\varphi_4+2\varphi_5+6\varphi_6-2\varphi_7-2\varphi_8\\ \psi_3 &= \sum_{s=1}^{48}\chi^{\Gamma_{25'}}(L_s)^* P_{L_s}\varphi_3\\ &=2\varphi_1-2\varphi_2+6\varphi_3-2\varphi_4+2\varphi_5-2\varphi_6+6\varphi_7-2\varphi_8\\ \psi_4 &= \sum_{s=1}^{48}\chi^{\Gamma_{25'}}(L_s)^* P_{L_s}\varphi_4\\ &=2\varphi_1-2\varphi_2-2\varphi_3+6\varphi_4+2\varphi_5-2\varphi_6-2\varphi_7+6\varphi_8\end{aligned}$$

可以看出，$\psi_1=\psi_2+\psi_3+\psi_4$，而且$\psi_3$、$\psi_2$及$\psi_4$亦不相互正交，所以，它们并非对称化的平面波．取$\psi_1-\psi_4$，$\psi_1-\psi_3$及$\psi_1-\psi_2$，则它们是相互正交的，这样，就找到了依$\Gamma_{25'}$而变换的平面波组合为

$$f_{11}^3=\frac{1}{\sqrt{8}}(\varphi_1+\varphi_2+\varphi_3-\varphi_4+\varphi_5+\varphi_6+\varphi_7-\varphi_8)$$

$$f_{12}^3=\frac{1}{\sqrt{8}}(\varphi_1+\varphi_2-\varphi_3+\varphi_4+\varphi_5+\varphi_6-\varphi_7+\varphi_8)$$

$$f_{13}^3=\frac{1}{\sqrt{8}}(\varphi_1-\varphi_2+\varphi_3+\varphi_4+\varphi_5-\varphi_6+\varphi_7+\varphi_8)$$

将算符 $\sum_{s=1}^{48}\chi^{\Gamma_{25'}}(L_s)^*P_{L_s}$ 作用于 φ_5、φ_6、φ_7、φ_8 亦会得到上面的 ψ_i.

(4) Γ_{15}是三维表示的不可约表示,也仅出现一次,所以可用类似于求 $\Gamma_{25'}$基函数的办法求得:

$$f_{11}^4=\frac{1}{\sqrt{8}}(\varphi_1+\varphi_2+\varphi_3-\varphi_4-\varphi_5-\varphi_6-\varphi_7+\varphi_8)$$

$$f_{12}^4=\frac{1}{\sqrt{8}}(\varphi_1+\varphi_2-\varphi_3+\varphi_4-\varphi_5-\varphi_6+\varphi_7-\varphi_8)$$

$$f_{13}^4=\frac{1}{\sqrt{8}}(\varphi_1-\varphi_2+\varphi_3+\varphi_4-\varphi_5+\varphi_6-\varphi_7-\varphi_8)$$

现在,取$\{\boldsymbol{G}_2\}$的六个平面波来组成对称化平面波.具体做法与上面相同,即由$\{\boldsymbol{G}_2\}$的六个平面波组成 O_h群的表示 D'.这是个可约表示,可约化为 $D'=\Gamma_{2'}\oplus\Gamma_{25'}\oplus\Gamma_{12'}$.由于 $\Gamma_{2'}$及$\Gamma_{25'}$已在由平面波 φ_i 中组成的表示 D 中出现过一次,为了保证由$\{\boldsymbol{G}_1\}$及由$\{\boldsymbol{G}_2\}$的平面波组成的对称化平面波都以相同的方式变换,就要利用由 φ_i 组成的$\Gamma_{25'}$的基函数,来找出 O_h群所有群元的 $\Gamma_{25'}$的表示矩阵,然后用准投影算符 P_{ss}^p作用于$\{\boldsymbol{G}_2\}$的平面波上,即得所求之结果.

$\{\boldsymbol{G}_2\}$的六个平面波是

$$\varphi_1'=\varphi_{200}=\frac{1}{\sqrt{V}}e^{i\frac{2\pi}{a}2x}\qquad \varphi_4'=\varphi_{\bar{2}00}=\frac{1}{\sqrt{V}}e^{-i\frac{2\pi}{a}2x}$$

$$\varphi_2'=\varphi_{020}=\frac{1}{\sqrt{V}}e^{i\frac{2\pi}{a}2y}\qquad \varphi_5'=\varphi_{0\bar{2}0}=\frac{1}{\sqrt{V}}e^{-i\frac{2\pi}{a}2y}$$

$$\varphi_3'=\varphi_{002}=\frac{1}{\sqrt{V}}e^{i\frac{2\pi}{a}2z}\qquad \varphi_6'=\varphi_{00\bar{2}}=\frac{1}{\sqrt{V}}e^{-i\frac{2\pi}{a}2z}$$

商群 $G(0)/T(0)$的陪集代表元的函数变换算符作用于 φ_i'上的结果(标准原点)列于下表.

群元序号	类	φ_1	φ_2	φ_3	φ_4	φ_5	φ_6	特征标 $\chi^{D'}$
1	E	1	2	3	4	5	6	6
2	$3C_4^2$	−4	−5	3	−1	−2	6	2
3		1	−5	−6	4	−2	−3	
4		−4	2	−6	−1	5	−3	
5	$6IC_4$	2	−4	−6	5	1	−3	0
6		−5	1	−6	−2	4	−3	
7		−4	3	−5	−1	6	−2	
8		−4	−6	2	−1	−3	5	
9		−6	−5	1	−3	−2	4	
10		3	−5	−4	6	−2	−1	
11	$6IC_2$	−5	−4	3	−2	−1	6	2
12		−6	2	−4	−3	5	−1	
13		1	−6	−5	4	−3	−2	
14		2	1	3	5	4	6	
15		3	2	1	6	5	4	
16		1	3	2	4	6	5	
17	$8C_3$	3	1	2	6	4	5	0
18		2	3	1	5	6	4	
19		3	−4	−5	6	−1	−2	
20		−5	−6	1	−2	−3	4	
21		−6	−4	2	−3	−1	5	
22		−5	3	−4	−2	6	−1	
23		−6	1	−5	−3	4	−2	
24		2	−6	−4	5	−3	−1	
25	I	4	5	6	1	2	3	0
26	$3IC_4^2$	−1	−2	6	−4	−5	3	−4
27		4	−2	−3	1	−5	−6	
28		−1	5	−3	−4	2	−6	
29	$6C_4$	5	−1	−3	−2	−4	−6	−2
30		−2	4	−3	−5	1	−6	
31		−1	6	−2	−4	3	−5	
32		−1	−3	5	−4	−6	2	
33		−3	−2	4	−6	−5	1	
34		6	−2	−1	3	−5	−4	
35	$6C_2$	−2	−1	6	−5	−4	3	0
36		−3	5	−1	−6	2	−4	

续表

群元序号	类	φ_1	φ_2	φ_3	φ_4	φ_5	φ_6	特征标 $\chi^{D'}$
37		4	-3	-2	1	-6	-5	
38		5	4	6	2	1	3	
39		6	5	4	3	2	1	
40		4	6	5	1	3	2	
41	$8IC_3$	6	4	5	3	1	2	0
42		5	6	4	2	3	1	
43		6	-1	-2	3	-4	-5	
44		-2	-3	4	-5	-6	1	
45		-3	-1	5	-6	-4	2	
46		-2	6	-1	-5	3	-4	
47		-3	4	-2	-6	1	-5	
48		5	-3	-1	2	-6	-4	

下面分别求出按 $\Gamma_{25'}$、$\Gamma_{2'}$及 $\Gamma_{12'}$变换的对称化平面波.

(1) $\Gamma_{25'}$的对称化平面波　先求商群 $G(0)/T(0)$各个陪集代表元的表示矩阵,例如求 $\boldsymbol{D}^{\Gamma_{25'}}(L_2)$.由于在这里论述的内容都是针对 $\Gamma_{25'}$的,为简单起见,将此脚标略去不写,即 f_{11}^3、f_{12}^3及 f_{13}^3分别写作 f_1、f_2 及 f_3.

$$P_{L_2}f_1=\frac{1}{\sqrt{8}}P_{L_2}(1+2+3-4+5+6+7-8)$$
$$=\frac{1}{\sqrt{8}}(-4+3+2+1-8+7+6+5)=f_1$$

相似地有

$$P_{L_2}f_2=-f_2$$
$$P_{L_2}f_3=-f_3$$

于是,

$$\boldsymbol{D}^{\Gamma_{25'}}(L_2)=\boldsymbol{D}(2)=\begin{bmatrix}1&0&0\\0&-1&0\\0&0&-1\end{bmatrix}$$

用相同的方法可求得其它元的 $\Gamma_{25'}$ 的表示矩阵：

$$\boldsymbol{D}(1)=\begin{bmatrix}1&0&0\\0&1&0\\0&0&1\end{bmatrix}\qquad \boldsymbol{D}(10)=\begin{bmatrix}0&0&1\\0&-1&0\\-1&0&0\end{bmatrix}$$

$$\boldsymbol{D}(2)=\begin{bmatrix}1&0&0\\0&-1&0\\0&0&-1\end{bmatrix}\qquad \boldsymbol{D}(11)=\begin{bmatrix}1&0&0\\0&0&-1\\0&-1&0\end{bmatrix}$$

$$\boldsymbol{D}(3)=\begin{bmatrix}-1&0&0\\0&-1&0\\0&0&1\end{bmatrix}\qquad \boldsymbol{D}(12)=\begin{bmatrix}0&0&-1\\0&1&0\\-1&0&0\end{bmatrix}$$

$$\boldsymbol{D}(4)=\begin{bmatrix}-1&0&0\\0&1&0\\0&0&-1\end{bmatrix}\qquad \boldsymbol{D}(13)=\begin{bmatrix}0&-1&0\\-1&0&0\\0&0&1\end{bmatrix}$$

$$\boldsymbol{D}(5)=\begin{bmatrix}-1&0&0\\0&0&1\\0&-1&0\end{bmatrix}\qquad \boldsymbol{D}(14)=\begin{bmatrix}1&0&0\\0&0&1\\0&1&0\end{bmatrix}$$

$$\boldsymbol{D}(6)=\begin{bmatrix}-1&0&0\\0&0&-1\\0&1&0\end{bmatrix}\qquad \boldsymbol{D}(15)=\begin{bmatrix}0&0&1\\0&1&0\\1&0&0\end{bmatrix}$$

$$\boldsymbol{D}(7)=\begin{bmatrix}0&1&0\\-1&0&0\\0&0&-1\end{bmatrix}\qquad \boldsymbol{D}(16)=\begin{bmatrix}0&1&0\\1&0&0\\0&0&1\end{bmatrix}$$

$$\boldsymbol{D}(8)=\begin{bmatrix}0&-1&0\\1&0&0\\0&0&-1\end{bmatrix}\qquad \boldsymbol{D}(17)=\begin{bmatrix}0&0&1\\1&0&0\\0&1&0\end{bmatrix}$$

$$\boldsymbol{D}(9)=\begin{bmatrix}0&0&-1\\0&-1&0\\1&0&0\end{bmatrix}\qquad \boldsymbol{D}(18)=\begin{bmatrix}0&1&0\\0&0&1\\1&0&0\end{bmatrix}$$

$$\boldsymbol{D}(19)=\begin{bmatrix}0 & 0 & 1\\ -1 & 0 & 0\\ 0 & -1 & 0\end{bmatrix} \qquad \boldsymbol{D}(22)=\begin{bmatrix}0 & 1 & 0\\ 0 & 0 & -1\\ -1 & 0 & 0\end{bmatrix}$$

$$\boldsymbol{D}(20)=\begin{bmatrix}0 & -1 & 0\\ 0 & 0 & -1\\ 1 & 0 & 0\end{bmatrix} \qquad \boldsymbol{D}(23)=\begin{bmatrix}0 & 0 & -1\\ -1 & 0 & 0\\ 0 & 1 & 0\end{bmatrix}$$

$$\boldsymbol{D}(21)=\begin{bmatrix}0 & 0 & -1\\ 1 & 0 & 0\\ 0 & -1 & 0\end{bmatrix} \qquad \boldsymbol{D}(24)=\begin{bmatrix}0 & -1 & 0\\ 0 & 0 & 1\\ -1 & 0 & 0\end{bmatrix}$$

$$\boldsymbol{D}(n+24)=\boldsymbol{D}(n) \qquad n=1,2,\cdots,24$$

以 $\Gamma_{25'}$ 的准投影算符，作用于 $\{\boldsymbol{G}_2\}$ 的平面波上，写作

$$\sum_{L_s} D^{\Gamma_{25'}}(L_s)_{ll}^{*} P_{L_s} \varphi'_i = \lambda \cdot f_l^{\alpha}$$

当 $l=1, i=1,2,4,5$ 时得

$$\sum_{s=1}^{48} D^{\Gamma_{25'}}(L_s)_{11} P_{L_s} \varphi'_i = 0$$

但当 $l=1, i=3,6$ 时得

$$\sum_{s=1}^{48} D^{\Gamma_{25'}}(L_s)_{11} P_{L_s} \varphi'_i = 4\varphi'_3 + 4\varphi'_6$$

于是得到 $\Gamma_{25'}$ 的对称化的平面波 $f_{11}^{3}=\frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi'_3+\varphi'_6)$

对于 $l=2$ 及 3，又得到另外两个 $\Gamma_{25'}$ 的对称化平面波：

$$f_{12}^{3}=\frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi'_2+\varphi'_5) \qquad f_{13}^{3}=\frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi'_1+\varphi'_4)$$

(2) $\Gamma_{2'}$ 的对称化平面波　用相似的方法可求得

$$f_{11}^{\Gamma_{2'}}=\frac{1}{\sqrt{6}}(\varphi'_1+\varphi'_2+\varphi'_3-\varphi'_4-\varphi'_5-\varphi'_6)$$

(3) 求 $\Gamma_{12'}$ 的对称化平面波　$\Gamma_{12'}$ 是个二维表示，但仅出现一次，故可用特征标投影算符作用于 φ_i' 上得到 $\Gamma_{12'}$ 的基函数的线性组合．这些函数不一定正交，需要重新组合后才可得到正交归一化的 $\Gamma_{12'}$ 的基函数．

$$f_{11}^{\Gamma_{12'}} = \frac{1}{2}(-\varphi_1' + \varphi_2' + \varphi_4' - \varphi_5')$$

$$f_{12}^{\Gamma_{12'}} = \frac{1}{2\sqrt{3}}(\varphi_1' + \varphi_2' + 2\varphi_3' + \varphi_4' + \varphi_5' + 2\varphi_6')$$

至此从 14 个平面波 $\varphi_1,\cdots,\varphi_8,\varphi_1',\cdots,\varphi_6'$，得到在 Γ 点的 14 个对称化平面波，它们分别是属于 Γ_1 的

$$f_{11}^1 = \frac{1}{\sqrt{8}}(\varphi_1 - \varphi_2 - \varphi_3 - \varphi_4 + \varphi_5 - \varphi_6 - \varphi_7 - \varphi_8)$$

属于 $\Gamma_{2'}$ 的

$$f_{11}^2 = \frac{1}{\sqrt{8}}(\varphi_1 - \varphi_2 - \varphi_3 - \varphi_4 - \varphi_5 + \varphi_6 + \varphi_7 + \varphi_8)$$

$$f_{11}^{2'} = \frac{1}{\sqrt{6}}(\varphi_1' + \varphi_2' + \varphi_3' - \varphi_4' - \varphi_5' - \varphi_6')$$

属于 $\Gamma_{25'}$ 的

$$f_{11}^3 = \frac{1}{\sqrt{8}}(\varphi_1 + \varphi_2 + \varphi_3 - \varphi_4 + \varphi_5 + \varphi_6 + \varphi_7 - \varphi_8)$$

$$f_{12}^3 = \frac{1}{\sqrt{8}}(\varphi_1 + \varphi_2 - \varphi_3 + \varphi_4 + \varphi_5 + \varphi_6 - \varphi_7 + \varphi_8)$$

$$f_{13}^3 = \frac{1}{\sqrt{8}}(\varphi_1 - \varphi_2 + \varphi_3 + \varphi_4 + \varphi_5 - \varphi_6 + \varphi_7 + \varphi_8)$$

$$f_{11}^{3'} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_3' + \varphi_6')$$

$$f_{12}^{3'} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_2' + \varphi_5')$$

$$f_{13}^{3'} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_1' + \varphi_4')$$

属于 Γ_{15}的

$$f_{11}^{4}=\frac{1}{\sqrt{8}}(\varphi_1+\varphi_2+\varphi_3-\varphi_4-\varphi_5-\varphi_6-\varphi_7+\varphi_8)$$

$$f_{12}^{4}=\frac{1}{\sqrt{8}}(\varphi_1+\varphi_2-\varphi_3+\varphi_4-\varphi_5-\varphi_6+\varphi_7-\varphi_8)$$

$$f_{13}^{4}=\frac{1}{\sqrt{8}}(\varphi_1-\varphi_2+\varphi_3+\varphi_4-\varphi_5+\varphi_6-\varphi_7-\varphi_8)$$

属于 $\Gamma_{12'}$的

$$f_{11}^{12'}=\frac{1}{2}(-\varphi_1'+\varphi_2'+\varphi_4'-\varphi_5')$$

$$f_{11}^{12'}=\frac{1}{2\sqrt{3}}(\varphi_1'+\varphi_2'+2\varphi_3'+\varphi_4'+\varphi_5'+2\varphi_6')$$

在近自由电子近似中，电子的本征波函数 $\psi_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r})$用平面波 φ_i 展开，即

$$\psi_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r}) = \sum_i a_i\varphi_i$$

代入单电子的薛定谔方程后得到求解能量本征值 $E(\boldsymbol{k})$的久期方程

$$|<j|H|i>-E(\boldsymbol{k})S_{ij}|=0$$

其中，

$$<j\mid H\mid i>=\int\varphi_j^*H\varphi_i\mathrm{d}\tau$$

$$S_{ij}=\int\varphi_j^*\varphi_i\mathrm{d}\tau$$

若基函数 φ_i 选取平面波 $\varphi_1,\cdots,\varphi_8,\varphi_1',\cdots,\varphi_6'$，则久期行列式是 14 阶的．但若 φ_i 是对称化的平面波 f_i，那么，根据基函数的正交性及不变算符的矩阵元定理，久期行列式就变成块状对角的了．这

样,就将求解 14 阶方程的问题简化为求几个低阶方程的问题了.对于 Γ 点,可具体写出久期行列式的块状对角形式如下:

	f_{11}^{1}	f_{11}^{2}	$f_{11}^{2'}$	f_{11}^{3}	$f_{11}^{3'}$	f_{12}^{3}	$f_{12}^{3'}$	f_{13}^{3}	$f_{13}^{3'}$	f_{11}^{4}	f_{12}^{4}	f_{13}^{4}	$f_{11}^{12'}$	$f_{12}^{12'}$
f_{11}^{1}	α													
f_{11}^{2}		β_{11}^{22}	$\beta_{11}^{22'}$											
$f_{11}^{2'}$		$\beta_{11}^{2'2}$	$\beta_{11}^{2'2'}$											
f_{11}^{3}				γ_{11}^{33}	$\gamma_{11}^{33'}$									
$f_{11}^{3'}$				$\gamma_{11}^{3'3}$	$\gamma_{11}^{3'3'}$									
f_{12}^{3}						γ_{12}^{33}	$\gamma_{12}^{33'}$							
$f_{12}^{3'}$						$\gamma_{12}^{3'3}$	$\gamma_{12}^{3'3'}$							
f_{13}^{3}								γ_{13}^{33}	$\gamma_{13}^{33'}$					
$f_{13}^{3'}$								$\gamma_{13}^{3'3}$	$\gamma_{13}^{3'3'}$					
f_{11}^{4}										δ_{11}^{4}				
f_{12}^{4}											δ_{12}^{4}			
f_{13}^{4}												δ_{13}^{4}		
$f_{11}^{12'}$													$\theta_{11}^{12'}$	
$f_{12}^{12'}$														$\theta_{12}^{12'}$

这时只要解两个二阶方程即可,因为

$$\gamma_{11}^{33}=\gamma_{12}^{33}=\gamma_{13}^{33},\qquad \gamma_{11}^{33'}=\gamma_{12}^{33'}=\gamma_{13}^{33'},$$
$$\gamma_{11}^{3'3}=\gamma_{12}^{3'3}=\gamma_{13}^{3'3},\quad \gamma_{11}^{3'3'}=\gamma_{12}^{3'3'}=\gamma_{13}^{3'3'}.$$

与 Γ 点的情况类似,可以求出在其它对称点、对称轴上的对称化平面波,在此不一一叙述了.

对称化的原子轨道性组合[11][14] 在能带计算中,紧束缚法利用原子波函数的线性组合来构成晶体电子的能量来征波函数,因此,此法又称**原子轨道线性组合法**,简称 LCAO 法.

我们先考虑由一种原子组成的简单晶格.在这种情况下,晶体

的空间群是简单空间群.晶体电子能量本征波函数是这样来构成的:(1) 以原子波函数 $\varphi_i(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_n)$($i$ 表示不同的原子轨道)形成布洛赫和

$$\varphi_{ki}(\boldsymbol{r}) = N^{-\frac{1}{2}}\sum_{\boldsymbol{R}_n}\exp(\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}_n)\varphi_i(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_n) \qquad (6.10-11)$$

式中 N 是晶体的原胞数,求和遍及所有的格矢.可以证明 φ_{ki} 是布洛赫函数.(2) 以布洛赫和 φ_{ki} 作为基函数,取其线性组合构成电子的每一个能量本征态 $\psi_k(\boldsymbol{r})$

$$\psi_k(\boldsymbol{r}) = \sum_i a_i\varphi_{ki}(\boldsymbol{r}) \qquad (6.10-12)$$

以特征标投影算符

$$P^p = \frac{l_p}{g_0(\boldsymbol{k})}\sum \chi^p(\{R\mid 0\})^* P_{\{R\mid 0\}}$$

作用于布洛赫和式(6.10-11),即可得到依波矢群 $G_0(\boldsymbol{k})$ 的不可约表示 D^p 变换的对称化原子轨道波函数.若 $\{R\mid 0\}$ 是空间群 G 的点群 G_0 中的一个转动,那么,

$$P_{\{R\mid 0\}}\varphi_{ki}(\boldsymbol{r}) = N^{-\frac{1}{2}}\sum_{\boldsymbol{R}_n}\exp(\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}_n)\varphi_i(\boldsymbol{R}^{-1}\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_n)$$

$$(6.10-13)$$

设格矢 $\boldsymbol{R}'_n$ 满足 $\boldsymbol{R}_n=\boldsymbol{R}^{-1}\boldsymbol{R}'_n$,于是,

$$\begin{aligned}&\exp(\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}_n)\varphi_i(\boldsymbol{R}^{-1}\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_n)\\&=\exp(\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}^{-1}\boldsymbol{R}'_n)\varphi[\boldsymbol{R}^{-1}(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}'_n)]\\&=\exp(\mathrm{i}\boldsymbol{R}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}'_n)P_{\{R\mid 0\}}\varphi_i(\boldsymbol{r}'_n)\end{aligned}$$

式中 $\boldsymbol{r}'_n=\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}'_n$

当 $\{R\mid 0\}$ 是群 $G_0(\boldsymbol{k})$ 的一个元时,$R\boldsymbol{k}=\boldsymbol{k}+\boldsymbol{G}_n$,所以,

$$\exp(\mathrm{i}R\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}'_n)=\exp(\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}'_n)$$

由于式(6.10－13)中的求和是遍及所有格点位置,所以,

$$P_{\{R|0\}}\varphi_{ki}(\boldsymbol{r}) = N^{-\frac{1}{2}}\sum_{\boldsymbol{R}_n}\exp(\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}_n)P_{\{R|0\}}\varphi_i(\boldsymbol{r}_n) \tag{6.10-14}$$

式中的 $\boldsymbol{r}_n$ 在 φ_i 被 $P_{\{R|0\}}$ 作用后要用 $\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_n$ 来代替.上式右边是由原子轨道 $P_{\{R|0\}}\varphi_i(\boldsymbol{r}_n)$ 形成的布洛赫和,可见布洛赫和所具有的对称性与构成它的原子轨道的对称性相同.原子轨道总可以用球谐函数来表示,所以它们具有如 $x,y,z,x^2-y^2,\cdots$ 的变换性质.这样,布洛赫和也具有这样的变换性质.例如,若

$$P_{\{R|0\}}xy = b_1xy + b_2yz + b_3zx$$

则

$$P_{\{R|0\}}\varphi_{kxy}(\boldsymbol{r}) = b_1\varphi_{kxy}(\boldsymbol{r}) + b_2\varphi_{kyz}(\boldsymbol{r}) + b_3\varphi_{kzx}(\boldsymbol{r})$$

具有非简单空间群对称性的晶体,组成晶体的原子可以不止一种,而且,有的原子并不位于格点上.如金刚石结构的晶体,若取内部坐标原点位于 A 分格子的原子上时,则

$$\begin{aligned}\varphi_{m\mathrm{A}}(\boldsymbol{r}) &= \varphi_m(\boldsymbol{r})\\ \varphi_{m\mathrm{B}}(\boldsymbol{r}) &= \varphi_m(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{\tau})\end{aligned} \tag{6.10-15}$$

其中,$\boldsymbol{\tau}=\frac{a}{4}(1,1,1)$是非格矢平移.

由第 j 个分格子上的原子的第 m 个轨道波函数 $\varphi_{mj}(\boldsymbol{r})$组成的布洛赫和与式(6.10－11)相似,即

$$\varphi_{kmj}(\boldsymbol{r}) = N^{-\frac{1}{2}}\sum_{\boldsymbol{R}_n}\exp(\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}_n)\varphi_{mj}(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_n)$$

对于金刚石结构(j 代表 A 分格子或 B 分格子),上式可改写成

$$\varphi_{km\mathrm{A}}(\boldsymbol{r}) = N^{-\frac{1}{2}}\mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}}\sum_{\boldsymbol{R}_n}\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_n)}\varphi_{m\mathrm{A}}(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_n) \tag{6.10-16}$$

取$\{R|t\}\in G(\boldsymbol{k})$,以其相应的函数变换算符作用于上式,有

$$P_{\{R|t\}}\varphi_{\boldsymbol{k}m\mathrm{A}}(\boldsymbol{r})=N^{-\frac{1}{2}}\mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot(R^{-1}\boldsymbol{r}-R^{-1}\boldsymbol{t})}$$
$$\cdot\sum_{\boldsymbol{R}_n}\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot(R^{-1}\boldsymbol{r}-R^{-1}\boldsymbol{t}-\boldsymbol{R}_n)}\varphi_{m\mathrm{A}}(R^{-1}\boldsymbol{r}-R^{-1}\boldsymbol{t}-\boldsymbol{R}_n)$$

取满足 $\boldsymbol{R}_{n'}=R^{-1}\boldsymbol{R}_n$ 的格矢,代入上式并整理后得

$$\begin{aligned}P_{\{R|t\}}\varphi_{\boldsymbol{k}m\mathrm{A}}(\boldsymbol{r}) &= N^{-\frac{1}{2}}\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot(R^{-1}\boldsymbol{t})}\sum_{\boldsymbol{R}_{n'}}\mathrm{e}^{\mathrm{i}R\boldsymbol{k}\cdot(\boldsymbol{t}+\boldsymbol{R}_{n'})}\varphi_{m\mathrm{A}}[R^{-1}(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{t}-\boldsymbol{R}_{n'})]\\ &= N^{-\frac{1}{2}}\mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot(\boldsymbol{t}-R^{-1}\boldsymbol{t})}\sum_{\boldsymbol{R}_n}\mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}_n}P_{\{R|0\}}\varphi_{m\mathrm{A}}(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{t}-\boldsymbol{R}_n)\\ &=\begin{cases}N^{-\frac{1}{2}}\sum_{\boldsymbol{R}_n}\mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}_n}P_{\{R|0\}}\varphi_{m\mathrm{A}}(\boldsymbol{r}_n) & \text{当 } \boldsymbol{t}=0 \text{ 时}\\ N^{-\frac{1}{2}}\mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot(\boldsymbol{t}-\boldsymbol{R}^{-1}\boldsymbol{t})}\sum_{\boldsymbol{R}_n}\mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}_n}P_{\{R|0\}}\varphi_{m\mathrm{B}}(\boldsymbol{r}_n) & \text{当 } \boldsymbol{t}=\boldsymbol{\tau} \text{ 时}\end{cases}\end{aligned}\tag{6.10-17}$$

式中 $\boldsymbol{r}_n=\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_n$.由式(6.10-17)可见,以波矢群 $G(\boldsymbol{k})$的投影算符作用于 $\varphi_{\boldsymbol{k}m\mathrm{A}}(\boldsymbol{r})$上,即可得到所有的对称化原子轨道线性组合波函数.

§6.10.2 能量积分的化简

用紧束缚近似计算能带时,电子波函数用布洛赫和展开,代入单电子薛定谔方程后,哈密顿矩阵元 H_{ij}为

$$(\varphi_{\boldsymbol{k}i},\hat{H}\varphi_{\boldsymbol{k}j})=\sum_{\boldsymbol{R}_n}\mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}_n}E_{ij}(\boldsymbol{R}_n)\tag{6.10-18}$$

其中

$$E_{ij}(\boldsymbol{R}_n)=\int\varphi_i(\boldsymbol{r})^*\hat{H}\varphi_j(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_n)\mathrm{d}\boldsymbol{r}\tag{6.10-19}$$

称为能量积分.由于 $\hat{H}$ 具有空间群的对称性,所以,各个能量积分不一定都是不同的.事实上,利用群论方法,可以用几个基本的积

分将所需的全部能量积分表出.下面来进行这项工作.

先考虑简单空间群的情况,将式(6.10-19)重新写成

$$E_{ij}(\boldsymbol{R}_n)=(\varphi_i,\hat{H}P_{\{E|\boldsymbol{R}_n\}}\varphi_j)$$

取任意的$\{R|0\}\in G_0$,由于 $P_{\{R|0\}}\hat{H}=\hat{H}P_{\{R|0\}}$ 及 $P_{\{R|0\}}$ 的幺正性,上式可改写成

$$E_{ij}(\boldsymbol{R}_n)=(P_{\{R|0\}}\varphi_i,\hat{H}P_{\{E|R\boldsymbol{R}_n\}}P_{\{R|0\}}\varphi_j)\quad(6.10-20)$$

由于

$$P_{\{R|0\}}\varphi_i(\boldsymbol{r})=\sum_n D(R)_{ni}\varphi_n(\boldsymbol{r})$$

$$P_{\{R|0\}}\varphi_j(\boldsymbol{r})=\sum_m D'(R)_{mj}\varphi_m(\boldsymbol{r})$$

所以,式(6.10-20)可表为

$$E_{ij}(\boldsymbol{R}_n)=\sum_{n,m}D(R)^*_{ni}D'(R)_{mj}E_{nm}(R\boldsymbol{R}_n)$$

其中
$$E_{nm}(R\boldsymbol{R}_n)=(\varphi_n,\hat{H}P_{\{E|R\boldsymbol{R}_n\}}\varphi_m)\quad(6.10-21)$$

利用式(6.10-21)就可以找出各能量积分之间的关系,例如,求体心立方空间群 O_h^9的 $E_{sx}(\boldsymbol{R}_n)$与 $E_{sy}(\boldsymbol{R}_n)$及 $E_{sz}(\boldsymbol{R}_n)$之间的关系. 取 R 为反演算符$\{I|0\}$, $i=\mathrm{s}$, $j=x$, $\boldsymbol{R}_n=(a,0,0)$,于是,

$$P_{\{I|0\}}\varphi_s(\boldsymbol{r})=\varphi_s(\boldsymbol{r})$$

$$P_{\{I|0\}}\varphi_x(\boldsymbol{r})=-\varphi_x(\boldsymbol{r})$$

$$\{I|0\}\boldsymbol{R}_n=\{I|0\}(a,0,0)=(-a,0,0)$$

由式(6.10-21)得

$$E_{sx}(a,0,0)=-E_{sx}(-a,0,0)$$

当 R 取为沿空间对角线转动 120°时,$x\rightarrow y$ 于是,

$$P_{\{c_{3xyz}|0\}}\varphi_s(\boldsymbol{r})=\varphi_s(\boldsymbol{r})$$
$$P_{\{c_{3xyz}|0\}}\varphi_x(\boldsymbol{r})=\varphi_y(\boldsymbol{r})$$
$$\{c_{3xyz}|0\}\boldsymbol{R}_n=\{c_{3xyz}|0\}(a,0,0)=(0,a,0)$$

所以 $E_{sx}(a,0,0)=E_{sy}(0,a,0)$等等.用完全相同的方法可得

$$\begin{aligned}E_{sx}(a,0,0)&=-E_{sx}(-a,0,0)\\&=E_{sy}(0,a,0)=-E_{sy}(0,-a,0)\\&=E_{sz}(0,0,a)=-E_{sz}(0,0,-a)\end{aligned}$$

同时可以证明其它的 12 个能量积分为零.例如,取 R 为 $\{c_{2y}|0\}$ 时,得 $E_{sx}(0,a,0)=-E_{sx}(0,a,0)$,所以它们只能为零.如果只考虑最近邻的作用,则哈密顿矩阵元$(\varphi_{ks},\hat{H}\varphi_{kx})$就可简化为

$$\begin{aligned}(\varphi_{ks},\hat{H}\varphi_{kx})&=\exp(\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot a\boldsymbol{i})E_{sx}(a,0,0)\\&\quad-\exp[\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot(-a\boldsymbol{i})]E_{sx}(a,0,0)\\&=2\mathrm{i}\sin k_x a E_{sx}(a,0,0)\end{aligned}$$

其它的哈密顿矩阵元亦可同样简化.

为了能更具体了解非简单空间群的能量积分如何简化为几个基本的积分,我们通过下面的例子来加以说明.

例 用紧束缚法计算硅的能带[24].

半导体硅的晶格具有金刚石型的结构,硅原子分属 A、B 两个分格子.若坐标原点取在 A 分格子的格点上,那么,$\varphi_{mA}(\boldsymbol{r})=\varphi_m(\boldsymbol{r})$,$\varphi_{mB}(\boldsymbol{r})=\varphi_m(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{\tau})$,其中 $\boldsymbol{\tau}=\frac{1}{4}(a,a,a)$,$m$ 表示原子的不同轨道 s,p,….布洛赫和是

$$\varphi_{kmj}(\boldsymbol{r})=N^{-\frac{1}{2}}\sum_{\boldsymbol{R}_n}\exp(\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}_n)\varphi_{mj}(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_n)$$

硅原子有四个价电子,其中三个属 p 态,一个属 s 态,所以,紧束缚近似的基函数至少要取如下八个:

$$
\left.\begin{aligned}
\varphi_{\boldsymbol{k}}^{\mathrm{As}}(\boldsymbol{r}) &= N^{-\frac{1}{2}}\sum_{\boldsymbol{R}_n}\exp(\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}_n)\varphi_{\mathrm{s}}(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_n)\\
\varphi_{\boldsymbol{k}}^{\mathrm{A}x}(\boldsymbol{r}) &= N^{-\frac{1}{2}}\sum_{\boldsymbol{R}_n}\exp(\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}_n)\varphi_{\mathrm{p}_x}(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_n)\\
\varphi_{\boldsymbol{k}}^{\mathrm{A}y}(\boldsymbol{r}) &= N^{-\frac{1}{2}}\sum_{\boldsymbol{R}_n}\exp(\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}_n)\varphi_{\mathrm{p}_y}(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_n)\\
\varphi_{\boldsymbol{k}}^{\mathrm{A}z}(\boldsymbol{r}) &= N^{-\frac{1}{2}}\sum_{\boldsymbol{R}_n}\exp(\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}_n)\varphi_{\mathrm{p}_z}(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_n)\\
\varphi_{\boldsymbol{k}}^{\mathrm{Bs}}(\boldsymbol{r}) &= N^{-\frac{1}{2}}\sum_{\boldsymbol{R}_n}\exp[\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot(\boldsymbol{R}_n+\boldsymbol{\tau})]\varphi_{\mathrm{s}}(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_n-\boldsymbol{\tau})\\
\varphi_{\boldsymbol{k}}^{\mathrm{B}x}(\boldsymbol{r}) &= N^{-\frac{1}{2}}\sum_{\boldsymbol{R}_n}\exp[\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot(\boldsymbol{R}_n+\boldsymbol{\tau})]\varphi_{\mathrm{p}_x}(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_n-\boldsymbol{\tau})\\
\varphi_{\boldsymbol{k}}^{\mathrm{B}y}(\boldsymbol{r}) &= N^{-\frac{1}{2}}\sum_{\boldsymbol{R}_n}\exp[\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot(\boldsymbol{R}_n+\boldsymbol{\tau})]\varphi_{\mathrm{p}_y}(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_n-\boldsymbol{\tau})\\
\varphi_{\boldsymbol{k}}^{\mathrm{B}z}(\boldsymbol{r}) &= N^{-\frac{1}{2}}\sum_{\boldsymbol{R}_n}\exp[\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot(\boldsymbol{R}_n+\boldsymbol{\tau})]\varphi_{\mathrm{p}_z}(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_n-\boldsymbol{\tau})
\end{aligned}\right\}
\tag{6.10-22}
$$

式中$\sum$表示对所有格点求和.久期方程

$$
\det|H_{ij}^{\alpha\beta}-E_jS_{ij}^{\alpha\beta}|=0 \tag{6.10-23}
$$

式中,哈密顿矩阵元 $H_{ij}^{\alpha\beta}$是

$$
\begin{aligned}
H_{ij}^{\alpha\beta} &= \int\varphi_{\boldsymbol{k}}^{\alpha i}(\boldsymbol{r})^*\hat{H}\varphi_{\boldsymbol{k}}^{\beta j}(\boldsymbol{r})\mathrm{d}\boldsymbol{r}\\
&= \frac{1}{N}\sum_{\boldsymbol{R}_n,\boldsymbol{R}_m}\exp[-\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot(\boldsymbol{R}_n^{\alpha}-\boldsymbol{R}_m^{\beta})]\\
&\quad\cdot\int\varphi_i(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_n^{\alpha})^*\hat{H}\varphi_j(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_m^{\beta})\mathrm{d}\boldsymbol{r}
\end{aligned}
\tag{6.10-24}
$$

其中 $\boldsymbol{R}_n^{\alpha}=\boldsymbol{R}_n+\boldsymbol{\tau}_{\alpha}$,$\boldsymbol{R}_m^{\beta}=\boldsymbol{R}_m+\boldsymbol{\tau}_{\beta}$,所以,

$$
\boldsymbol{R}_n^{\alpha}-\boldsymbol{R}_m^{\beta}=\boldsymbol{R}_n-\boldsymbol{R}_m+\boldsymbol{\tau}_{\alpha}-\boldsymbol{\tau}_{\beta}=\boldsymbol{R}_l+\boldsymbol{\tau}_{\alpha}-\boldsymbol{\tau}_{\beta}
$$

于是，

$$\int \varphi_i(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_n^{\alpha})^* \hat{H}\varphi_j(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_m^{\beta})\mathrm{d}\boldsymbol{r}$$
$$=\int \varphi_i(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_n-\boldsymbol{\tau}_{\alpha})^* \hat{H}\varphi_j(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_m-\boldsymbol{\tau}_{\beta})\mathrm{d}\boldsymbol{r}$$
$$=\int \varphi_i(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_l-\boldsymbol{R}_m-\boldsymbol{\tau}_{\alpha})^* \hat{H}\varphi_j(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_m-\boldsymbol{\tau}_{\beta})\mathrm{d}\boldsymbol{r}$$
$$=\int \varphi_i(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_l-\boldsymbol{\tau}_{\alpha})^* \hat{H}\varphi_j(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{\tau}_{\beta})\mathrm{d}\boldsymbol{r}$$

将此代回式(6.10-24)，得

$$H_{ij}^{\alpha\beta}=\frac{1}{N}\sum_{\boldsymbol{R}_m}\left\{\sum_{\boldsymbol{R}_l}\exp[-\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot(\boldsymbol{R}_l+\boldsymbol{\tau}_{\alpha}-\boldsymbol{\tau}_{\beta})]\cdot\int \varphi_i(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_l-\boldsymbol{\tau}_{\alpha})^* \hat{H}\varphi_j(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{\tau}_{\beta})\mathrm{d}\boldsymbol{r}\right\}$$

由于花括号内各项与 $\boldsymbol{R}_m$ 无关，故求和的结果等于 N，这样，上式就变成

$$H_{ij}^{\alpha\beta}=\sum_{\boldsymbol{R}_l}\exp[-\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot(\boldsymbol{R}_l^{\alpha}-\boldsymbol{\tau}_{\beta})]\int \varphi_i(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_l^{\alpha})^* \hat{H}\varphi_j(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{\tau}_{\beta})\mathrm{d}\boldsymbol{r} \tag{6.10-25}$$

上式的积分只有当原子轨道波函数相互重叠部分不为零时才不为零.在紧束缚近似中认为只有近邻或次近邻格点上的原子轨道波函数才有重叠，所以，$\sum_{\boldsymbol{R}_l}$ 只需对 α 分格子的近邻或次近邻求和即可.

久期行列式中另一个矩阵元是重叠积分 $S_{ij}^{\alpha\beta}$，

$$S_{ij}^{\alpha\beta}=\int \varphi_{\boldsymbol{k}}^{\alpha i}(\boldsymbol{r})^* \varphi_{\boldsymbol{k}}^{\beta j}(\boldsymbol{r})\mathrm{d}\boldsymbol{r}$$
$$=\frac{1}{N}\sum_{\boldsymbol{R}_n,\boldsymbol{R}_m}\exp[-\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot(\boldsymbol{R}_n^{\alpha}-\boldsymbol{R}_m^{\beta})]\int \varphi_i(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_n^{\alpha})^* \varphi_j(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_m^{\beta})\mathrm{d}\boldsymbol{r}$$

经过适当的变换(与 H_{ij} 所作的一样)后，得

$$S_{ij}^{\alpha\beta} = \sum_{\boldsymbol{R}_l} \exp[\mathrm{i}\boldsymbol{k} \cdot (\boldsymbol{R}_l - \boldsymbol{\tau}_\beta)] \int \varphi_i(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{R}_l^\alpha)^* \varphi_j(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{\tau}_\beta) \mathrm{d}\boldsymbol{r}$$

(6.10－26)

在紧束缚近似中,同样只考虑最近邻及次近邻的重叠积分.

由上面的分析可见,要求解久期方程,首先要计算矩阵元 $H_{ij}^{\alpha\beta}$ 及 $S_{ij}^{\alpha\beta}$,但由于 $S_{ij}^{\alpha\beta}$ 与 $H_{ij}^{\alpha\beta}$ 相似且计算比 $H_{ij}^{\alpha\beta}$ 简单,所以,关键在于计算 $H_{ij}^{\alpha\beta}$,由式(6.10－25)看到,计算哈密顿矩阵元 $H_{ij}^{\alpha\beta}$ 的核心是计算能量积分

$$\int \varphi_i(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{R}_l^\alpha)^* \hat{H} \varphi_j(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{\tau}_\beta) \mathrm{d}\boldsymbol{r}$$

一般说来,这个积分是个双中心积分,需用椭圆坐标来计算.但在紧束缚近似中,一般采用群论的方法将众多的哈密顿矩阵元简化为几个积分,然后以半经验的方法得到各能量积分的数值,从而得到哈密顿矩阵.在这里,我们只讨论哈密顿矩阵元的化简.能量积分如何求等问题可参考有关资料[14].

(1) 考虑同一分格子的原子轨道间的哈密顿矩阵元 $H_{ij}^{\alpha\alpha}$ 及重叠积分 $S_{ij}^{\alpha\alpha}$.

由式(6.10－25)得

$$H_{ij}^{\alpha\alpha} = \sum_{\boldsymbol{R}_l} \exp(\mathrm{i}\boldsymbol{k} \cdot \boldsymbol{R}_l) \int \varphi_i(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{R}_l - \boldsymbol{\tau}_\alpha)^* \hat{H} \varphi_j(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{\tau}_\alpha) \mathrm{d}\boldsymbol{r}$$

(6.10－27)

若只考虑最近邻的作用,则只当 $\boldsymbol{R}_l = 0$ 时,$H_{ij}^{\alpha\alpha}$ 才不为零,这是因为任何 $\boldsymbol{R}_l \neq 0$ 的同一分格子上的原子之间的相互作用均为次近邻的作用.$\boldsymbol{R}_l = 0$ 的情况是同一原子上不同轨道之间的矩阵元.于是,

$$H_{ij}^{\alpha\alpha} = \int \varphi_i(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{\tau}_\alpha)^* \hat{H} \varphi_j(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{\tau}_\alpha) \mathrm{d}\boldsymbol{r}$$

可以近似地认为,在原子范围内晶体的哈密顿算符 $\hat{H}$ 与孤立原子

的哈密顿算符相同，即

$$\hat{H}=\hat{H}_0,\quad \hat{H}_0\varphi_i=E_i\varphi_i \tag{6.10-28}$$

E_i 是第 i 个原子轨道的能量本征值. 利用原子轨道的正交归一性，得

$$\left.\begin{aligned} H_{ij}^{\alpha\alpha} &= \int \varphi_i(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{\tau}_\alpha)^* E_j\varphi_j(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{\tau}_\alpha)\mathrm{d}\boldsymbol{r} = E_j\delta_{ij} \\ S_{ij}^{\alpha\alpha} &= \int \varphi_i(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{\tau}_\alpha)^* \varphi_j(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{\tau}_\alpha)\mathrm{d}\boldsymbol{r} = \delta_{ij} \end{aligned}\right\} \tag{6.10-29}$$

于是，

$$H_{\mathrm{ss}}^{\alpha\alpha}=E,\qquad H_{\mathrm{p}_i\mathrm{p}_i}^{\alpha\alpha}=E_{\mathrm{p}},$$

$$H_{\mathrm{sp}_i}^{\alpha\alpha}=H_{\mathrm{p}_i\mathrm{s}}^{\alpha\alpha}=H_{\mathrm{p}_i\mathrm{p}_j}^{\alpha\alpha}=0,$$

其中 $i,j=x,y,z;\alpha=A,B$.

(2) 考虑不同分格子的原子轨道间的矩阵元(即 $\alpha\neq\beta$ 时的情况).

A. 不同分格子的原子 s 态间的矩阵元 H_{ss}^{BA}.

只考虑最近邻的作用，则一个 A 原子的周围有四个 B 原子. 若将坐标原点设在 A 原子上，由图 6.15 看到，A 原子与其最近邻的四个 B 原子之间的距离分别是

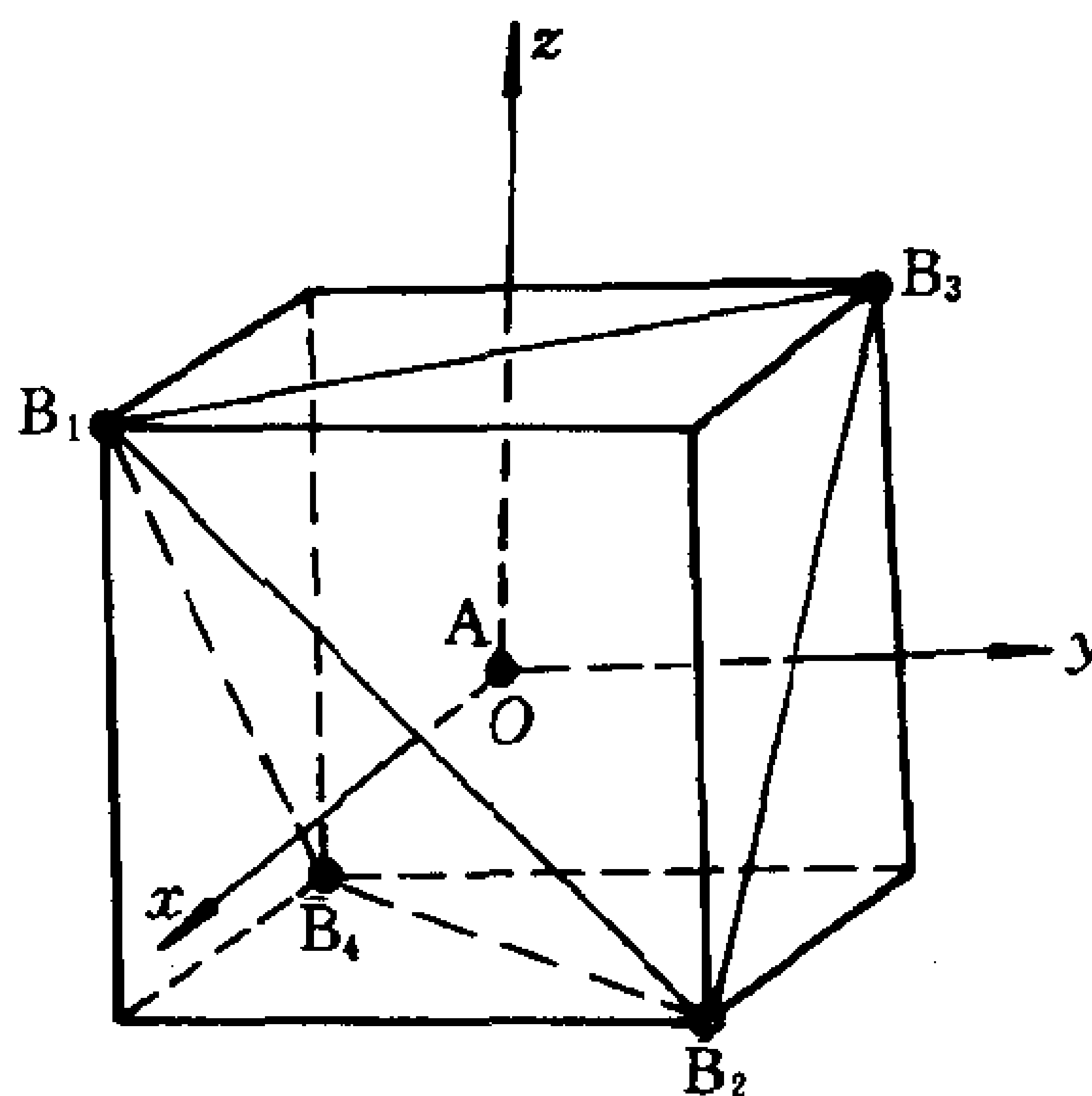


图 6.15 A 原子及其最近邻的 B 原子

$$\boldsymbol{\tau}_1=\frac{a}{4}(1,\bar{1},1),\qquad \boldsymbol{\tau}_2=\frac{a}{4}(1,1,\bar{1}),$$

$$\boldsymbol{\tau}_3=\frac{a}{4}(\bar{1},1,1),\qquad \boldsymbol{\tau}_4=\frac{a}{4}(\bar{1},\bar{1},\bar{1}).$$

将此代入式(6.10－25)得

$$H_{ss}^{BA}=\sum_{\boldsymbol{R}_l}\exp(-\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}_l^{B})\int\varphi_s(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_l^{B})^{*}\hat{H}\varphi_s(\boldsymbol{r})\mathrm{d}\boldsymbol{r}$$
$$=\exp(-\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{\tau}_1)\int\varphi_s(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{\tau}_1)^{*}\hat{H}\varphi_s(\boldsymbol{r})\mathrm{d}\boldsymbol{r}$$
$$+\exp(-\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{\tau}_2)\int\varphi_s(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{\tau}_2)^{*}\hat{H}\varphi_s(\boldsymbol{r})\mathrm{d}\boldsymbol{r}$$
$$+\exp(-\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{\tau}_3)\int\varphi_s(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{\tau}_3)^{*}\hat{H}\varphi_s(\boldsymbol{r})\mathrm{d}\boldsymbol{r}$$
$$+\exp(-\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{\tau}_4)\int\varphi_s(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{\tau}_4)^{*}\hat{H}\varphi_s(\boldsymbol{r})\mathrm{d}\boldsymbol{r}$$

(6.10－30)

金刚石结构具有 T_d群的对称性，在 T_d群的群元作用下，$\boldsymbol{\tau}_1$、$\boldsymbol{\tau}_2$、$\boldsymbol{\tau}_3$ 及 $\boldsymbol{\tau}_4$ 相互变换，如

$$c_{3xyz}\boldsymbol{\tau}_1=\boldsymbol{\tau}_2,\quad c_{3xyz}\boldsymbol{\tau}_2=\boldsymbol{\tau}_3,\quad c_{3xyz}\boldsymbol{\tau}_3=\boldsymbol{\tau}_1,\quad c_{3xyz}\boldsymbol{\tau}_4=\boldsymbol{\tau}_4$$

在 T_d群的其它群元作用下，亦有类似的变换．函数 φ_s具有球对称的变换性质，所以，在 T_d群的作用下是不变的．晶体的哈密顿算符 $\hat{H}$ 在 T_d群的作用下也是不变的．矩阵元 H_{ss}^{BA}是一标量，因此，在 T_d群的作用下也是不变的．于是，

$$c_{3xyz}H_{ss}^{BA}=H_{ss}^{BA}\qquad(6.10-31)$$

为简单起见，以 R_3 代表 c_{3xyz}，由上式及式(6.10－30)得

$$H_{ss}^{BA}=\exp(-\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{\tau}_1)\int\varphi_s(\boldsymbol{R}_3^{-1}\boldsymbol{r}-\boldsymbol{\tau}_1)^{*}\hat{H}\varphi_s(\boldsymbol{R}_3^{-1}\boldsymbol{r})\mathrm{d}\boldsymbol{r}$$
$$+\exp(-\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{\tau}_2)\int\varphi_s(\boldsymbol{R}_3^{-1}\boldsymbol{r}-\boldsymbol{\tau}_2)^{*}\hat{H}\varphi_s(\boldsymbol{R}_3^{-1}\boldsymbol{r})\mathrm{d}\boldsymbol{r}$$
$$+\exp(-\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{\tau}_3)\int\varphi_s(\boldsymbol{R}_3^{-1}\boldsymbol{r}-\boldsymbol{\tau}_3)^{*}\hat{H}\varphi_s(\boldsymbol{R}_3^{-1}\boldsymbol{r})\mathrm{d}\boldsymbol{r}$$
$$+\exp(-\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{\tau}_4)\int\varphi_s(\boldsymbol{R}_3^{-1}\boldsymbol{r}-\boldsymbol{\tau}_4)^{*}\hat{H}\varphi_s(\boldsymbol{R}_3^{-1}\boldsymbol{r})\mathrm{d}\boldsymbol{r}$$
$$=\exp(-\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{\tau}_1)\int\varphi_s(\boldsymbol{R}_3^{-1}(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{\tau}_2))^{*}\hat{H}\varphi_s(\boldsymbol{R}_3^{-1}\boldsymbol{r})\mathrm{d}\boldsymbol{r}$$

$$+\exp(-\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{\tau}_2)\int\varphi_s(\boldsymbol{R}_3^{-1}(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{\tau}_3))^*\hat{H}\varphi_s(\boldsymbol{R}_3^{-1}\boldsymbol{r})\mathrm{d}\boldsymbol{r}$$

$$+\exp(-\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{\tau}_3)\int\varphi_s(\boldsymbol{R}_3^{-1}(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{\tau}_1))^*\hat{H}\varphi_s(\boldsymbol{R}_3^{-1}\boldsymbol{r})\mathrm{d}\boldsymbol{r}$$

$$+\exp(-\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{\tau}_4)\int\varphi_s(\boldsymbol{R}_3^{-1}(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{\tau}_4))^*\hat{H}\varphi_s(\boldsymbol{R}_3^{-1}\boldsymbol{r})\mathrm{d}\boldsymbol{r}$$

$$=\exp(-\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{\tau}_1)\int\varphi_s(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{\tau}_2)^*\hat{H}\varphi_s(\boldsymbol{r})\mathrm{d}\boldsymbol{r}$$

$$+\exp(-\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{\tau}_2)\int\varphi_s(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{\tau}_3)^*\hat{H}\varphi_s(\boldsymbol{r})\mathrm{d}\boldsymbol{r}$$

$$+\exp(-\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{\tau}_3)\int\varphi_s(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{\tau}_1)^*\hat{H}\varphi_s(\boldsymbol{r})\mathrm{d}\boldsymbol{r}$$

$$+\exp(-\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{\tau}_4)\int\varphi_s(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{\tau}_4)^*\hat{H}\varphi_s(\boldsymbol{r})\mathrm{d}\boldsymbol{r}$$

将上式最后的结果与式(6.10－30)比较,得

$$\int\varphi_s(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{\tau}_1)^*\hat{H}\varphi_s(\boldsymbol{r})\mathrm{d}\boldsymbol{r}=\int\varphi_s(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{\tau}_2)^*\hat{H}\varphi_s(\boldsymbol{r})\mathrm{d}\boldsymbol{r}$$
$$=\int\varphi_s(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{\tau}_3)^*\hat{H}\varphi_s(\boldsymbol{r})\mathrm{d}\boldsymbol{r}=H_{ss}$$

若以群元 $c_{3x\bar{y}\bar{z}}^{-1}$ 作用于 H_{ss}^{BA} 得 H_{ss}^{BA},与上面的计算相似,得

$$\int\varphi_s(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{\tau}_4)^*\hat{H}\varphi_s(\boldsymbol{r})\mathrm{d}\boldsymbol{r}=H_{ss}$$

这样,

$$\begin{aligned}H_{ss}^{BA}&=H_{ss}[\exp(-\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{\tau}_1)+\exp(-\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{\tau}_2)\\&\quad+\exp(-\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{\tau}_3)+\exp(-\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{\tau}_4)]\\&=4H_{ss}f_0(\boldsymbol{k})\end{aligned}$$

其中 $f_0(\boldsymbol{k})=\cos\frac{a}{4}k_x\cos\frac{a}{4}k_y\cos\frac{a}{4}k_z-\mathrm{i}\sin\frac{a}{4}k_x\sin\frac{a}{4}k_y\sin\frac{a}{4}k_z$

B. B分格子原子的 p 态与 A 分格子原子的 s 态之间的矩阵元 $H_{p_xs}^{BA}$、$H_{p_ys}^{BA}$及 $H_{p_zs}^{BA}$

为了简便,以 x、y、z 分别代替 p_x、p_y、p_z. 根据表达式(6.10－25)得

$$H_{\sigma s}^{BA} = \sum_{i=1}^{4} \exp(-\mathrm{i}\boldsymbol{k} \cdot \boldsymbol{\tau}_i) \int \varphi_\sigma(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{\tau}_i)^* \hat{H} \varphi_s(\boldsymbol{r}) \mathrm{d}\boldsymbol{r}$$

(6.10-32)

式中 σ 代表 x、y、z.

矩阵元 $H_{\sigma s}^{BA}$在 T_d群的所有群元作用下是不变的,但在其表达式中的 $\varphi_s(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{\tau}_i)^*$是要发生变化的.若 R 是 T_d群的任意群元,则

$$\begin{aligned} P_R\varphi_\sigma(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{\tau}_i) &= \varphi_\sigma(R^{-1}\boldsymbol{r} - \boldsymbol{\tau}_i) = \varphi_\sigma(R^{-1}(\boldsymbol{r} - R\boldsymbol{\tau}_i)) \\ &= P_R\varphi_\sigma(\boldsymbol{r}') \end{aligned} \quad (6.10-33)$$

其中 $\boldsymbol{r}' = \boldsymbol{r} - R\boldsymbol{\tau}_i$.另方面,由式(2.4-8)得

$$P_R\varphi_\sigma(\boldsymbol{r}) = \sum_\beta D(R)_{\sigma\beta}\,\varphi_\beta(\boldsymbol{r})$$

其中,$\boldsymbol{D}(R)$是 T_d群的不可约表示 D^4(即 T_1)的表示矩阵.

若 R 是 c_{2z},则

$$\boldsymbol{D}(c_{2z}) = \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

这样,

$$P_R\varphi_x(\boldsymbol{r}') = -\varphi_x(\boldsymbol{r}'), P_R\varphi_y(\boldsymbol{r}') = -\varphi_y(\boldsymbol{r}'),$$
$$P_R\varphi_z(\boldsymbol{r}') = \varphi_z(\boldsymbol{r}'),$$

而 $\boldsymbol{r}'_1 = \boldsymbol{r} - R\boldsymbol{\tau}_1 = \boldsymbol{r} - \boldsymbol{\tau}_3$, $\boldsymbol{r}'_2 = \boldsymbol{r} - R\boldsymbol{\tau}_2 = \boldsymbol{r} - \boldsymbol{\tau}_4$,
$\boldsymbol{r}'_3 = \boldsymbol{r} - R\boldsymbol{\tau}_3 = \boldsymbol{r} - \boldsymbol{\tau}_1$, $\boldsymbol{r}'_4 = \boldsymbol{r} - R\boldsymbol{\tau}_4 = \boldsymbol{r} - \boldsymbol{\tau}_2$.

由 $H_{xs}^{BA} = P_{c_{2x}} H_{xs}^{BA}$及上面的结果,得

$$\begin{aligned} H_{xs}^{BA} = &\exp(-\mathrm{i}\boldsymbol{k} \cdot \boldsymbol{\tau}_1) \int \varphi_x(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{\tau}_1)^* \hat{H} \varphi_s(\boldsymbol{r}) \mathrm{d}\boldsymbol{r} \\ &+ \exp(-\mathrm{i}\boldsymbol{k} \cdot \boldsymbol{\tau}_2) \int \varphi_x(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{\tau}_2)^* \hat{H} \varphi_s(\boldsymbol{r}) \mathrm{d}\boldsymbol{r} \\ &+ \exp(-\mathrm{i}\boldsymbol{k} \cdot \boldsymbol{\tau}_3) \int \varphi_x(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{\tau}_3)^* \hat{H} \varphi_s(\boldsymbol{r}) \mathrm{d}\boldsymbol{r} \end{aligned}$$

$$+\exp(-\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{\tau}_4)\int\varphi_x(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{\tau}_4)^*\hat{H}\varphi_s(\boldsymbol{r})\mathrm{d}\boldsymbol{r}$$

$$=\exp(-\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{\tau}_1)\int-\varphi_x(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{\tau}_3)^*\hat{H}\varphi_s(\boldsymbol{r})\mathrm{d}\boldsymbol{r}$$

$$+\exp(-\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{\tau}_2)\int-\varphi_x(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{\tau}_4)^*\hat{H}\varphi_s(\boldsymbol{r})\mathrm{d}\boldsymbol{r}$$

$$+\exp(-\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{\tau}_3)\int-\varphi_x(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{\tau}_1)^*\hat{H}\varphi_s(\boldsymbol{r})\mathrm{d}\boldsymbol{r}$$

$$+\exp(-\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{\tau}_4)\int-\varphi_x(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{\tau}_2)^*\hat{H}\varphi_s(\boldsymbol{r})\mathrm{d}\boldsymbol{r}$$

(6.10－34)

令 $H_{xs}(i)=\int\varphi_x(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{\tau}_i)^*\hat{H}\varphi_s(\boldsymbol{r})\mathrm{d}\boldsymbol{r}$

由式(6.10－34)得

$$H_{xs}(3)=-H_{xs}(1),\quad H_{xs}(4)=-H_{xs}(2)$$

同样，利用 $H_{ys}^{BA}=P_{c_{2x}}H_{ys}^{BA}$ 及 $H_{zs}^{BA}=P_{c_{2x}}H_{zs}^{BA}$，可以得到

$$H_{ys}(1)=-H_{ys}(3),\qquad H_{ys}(4)=-H_{ys}(2)$$

及

$$H_{zs}(1)=H_{zs}(3),\qquad H_{zs}(4)=H_{zs}(2)$$

T_d群的元 c_{2x}在不可约表示 D^4 中的表示矩阵是

$$\boldsymbol{D}(c_{2x})=\begin{bmatrix}1&0&0\\0&-1&0\\0&0&-1\end{bmatrix}$$

$$P_{c_{2x}}\varphi_x(\boldsymbol{r}')=\varphi_x(\boldsymbol{r}'),\quad P_{c_{2x}}\varphi_y(\boldsymbol{r}')=-\varphi_y(\boldsymbol{r}')$$

$$P_{c_{2x}}\varphi_z(\boldsymbol{r}')=-\varphi_z(\boldsymbol{r}')$$

$$\boldsymbol{r}'_1=\boldsymbol{r}-c_{2x}\boldsymbol{\tau}_1=\boldsymbol{r}-\boldsymbol{\tau}_2,$$

$$\boldsymbol{r}'_2=\boldsymbol{r}-c_{2x}\boldsymbol{\tau}_2=\boldsymbol{r}-\boldsymbol{\tau}_1,$$

$$\boldsymbol{r}'_3=\boldsymbol{r}-c_{2x}\boldsymbol{\tau}_3=\boldsymbol{r}-\boldsymbol{\tau}_4,$$

$$\boldsymbol{r}'_4=\boldsymbol{r}-c_{2x}\boldsymbol{\tau}_4=\boldsymbol{r}-\boldsymbol{\tau}_3.$$

$$P_{c_{2x}} H_{xs}^{BA} = \exp(-\mathrm{i}\boldsymbol{k} \cdot \boldsymbol{\tau}_1)\int \varphi_x(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{\tau}_2)^* \hat{H}\varphi_s(\boldsymbol{r})\mathrm{d}\boldsymbol{r}$$
$$+ \exp(-\mathrm{i}\boldsymbol{k} \cdot \boldsymbol{\tau}_2)\int \varphi_x(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{\tau}_1)^* \hat{H}\varphi_s(\boldsymbol{r})\mathrm{d}\boldsymbol{r}$$
$$+ \exp(-\mathrm{i}\boldsymbol{k} \cdot \boldsymbol{\tau}_3)\int \varphi_x(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{\tau}_4)^* \hat{H}\varphi_s(\boldsymbol{r})\mathrm{d}\boldsymbol{r}$$
$$+ \exp(-\mathrm{i}\boldsymbol{k} \cdot \boldsymbol{\tau}_4)\int \varphi_x(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{\tau}_3)^* \hat{H}\varphi_s(\boldsymbol{r})\mathrm{d}\boldsymbol{r} = H_{xs}^{BA}$$

于是，

$$H_{xs}(2) = H_{xs}(1), \quad H_{xs}(3) = H_{xs}(4).$$

与上面的结果 $H_{xs}(2) = -H_{xs}(4), H_{xs}(3) = -H_{xs}(1)$结合起来，就得到

$$H_{xs}(1) = H_{xs}(2) = -H_{xs}(3) = -H_{xs}(4) \qquad (6.10-35)$$

这样，

$$H_{xs}^{BA} = H_{xs}(1)[\exp(-\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{\tau}_1) + \exp(-\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{\tau}_2) - \exp(-\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{\tau}_3) - \exp(-\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{\tau}_4)]$$
$$= 4H_{xs}(1)f_1(\boldsymbol{k}) \qquad (6.10-36)$$

其中 $f_1(\boldsymbol{k}) = \cos\frac{a}{4}k_x\sin\frac{a}{4}k_y\sin\frac{a}{4}k_z - \mathrm{i}\sin\frac{a}{4}k_x\cos\frac{a}{4}k_y\cos\frac{a}{4}k_z$.

利用 $P_{c_{2x}}H_{ys}^{BA} = H_{ys}^{BA}$得

$$-H_{ys}(2) = H_{ys}(1), \qquad -H_{ys}(4) = H_{ys}(3),$$

与前面得到的

$$H_{ys}(1) = -H_{ys}(3), \qquad H_{ys}(2) = -H_{ys}(4)$$

结合起来，即得

$$H_{ys}(1) = -H_{ys}(2) = -H_{ys}(3) = H_{ys}(4) \qquad (6.10-37)$$

由此得到

$$H_{ys}^{BA} = H_{ys}(1)[\exp(-\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{\tau}_1) - \exp(-\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{\tau}_2) - \exp(-\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{\tau}_3)$$

$$+\exp(-\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{\tau}_4)]$$
$$=4H_{ys}(1)f_2(\boldsymbol{k}) \qquad (6.10-38)$$

其中 $f_2(\boldsymbol{k})=-\sin\frac{a}{4}k_x\cos\frac{a}{4}k_y\sin\frac{a}{4}k_z+\mathrm{i}\cos\frac{a}{4}k_x\sin\frac{a}{4}k_y\cos\frac{a}{4}k_z$.

由于 $P_{c_{3xyz}}H_{ys}(1)=H_{xs}(2)=H_{xs}(1)$,所以式(6.10－38)可表为

$$H_{ys}^{\mathrm{BA}}=4H_{xs}(1)f_2(\boldsymbol{k}) \qquad (6.10-39)$$

利用 $P_{c_{2x}}H_{zs}^{\mathrm{BA}}=H_{zs}^{\mathrm{BA}}$,得

$$-H_{zs}(2)=H_{zs}(1), \quad -H_{zs}(4)=H_{zs}(3)$$

前面已得到 $H_{zs}(1)=H_{zs}(3)$,所以,

$$H_{zs}(1)=-H_{zs}(2)=H_{zs}(3)=-H_{zs}(4) \qquad (6.10-40)$$

由此得

$$H_{zs}^{\mathrm{BA}}=H_{zs}(1)[\exp(-\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{\tau}_1)-\exp(-\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{\tau}_2)+\exp(-\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{\tau}_3)$$
$$-\exp(-\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{\tau}_4)]$$
$$=4H_{zs}(1)f_3(\boldsymbol{k})$$

其中 $f_3(\boldsymbol{k})=\sin\frac{a}{4}k_x\sin\frac{a}{4}k_y\cos\frac{a}{4}k_z-\mathrm{i}\cos\frac{a}{4}k_x\cos\frac{a}{4}k_y\sin\frac{a}{4}k_z$.

由于 $P_{c_{3xyz}}^{-1}H_{zs}(1)=H_{xs}(3)=-H_{xs}(1)$,所以得

$$H_{zs}^{\mathrm{BA}}=-4H_{xs}(1)f_3(\boldsymbol{k}) \qquad (6.10-41)$$

C. B分格子原子的 s 态与 A 分格子原子的 p 态之间的哈密顿矩阵元 $H_{s\sigma}^{\mathrm{BA}}$,其中 σ 代表 p_x、p_y 及 p_z.

以空间群 O_h^7的群元$\{I|\boldsymbol{\tau}\}$作用于金刚石晶格时,B 分格子的原子变换到 A 分格子的相应位置上,即 A→B,B→A,同时,$\mathrm{p}_x\rightarrow-\mathrm{p}_x$,$\mathrm{p}_y\rightarrow-\mathrm{p}_y$,$\mathrm{p}_z\rightarrow-\mathrm{p}_z$.

由式(6.10－35)及(6.10－36),有

$$H_{xs}^{\mathrm{BA}}=4H_{xs}(1)f_1(\boldsymbol{k})=-4H_{xs}(4)f_1(\boldsymbol{k})$$

$$P_{\{I|\tau\}}H_{xs}^{BA}=-4P_{\{I|\tau\}}[H_{xs}(4)f_1(\boldsymbol{k})]$$
$$=-4\left[\int-\varphi_x(\boldsymbol{r}+\boldsymbol{\tau}+\boldsymbol{\tau}_4)^*\hat{H}\varphi_s(-\boldsymbol{r}+\boldsymbol{\tau})\mathrm{d}\boldsymbol{r}\right]f_1(-\boldsymbol{k})$$

由于 $\boldsymbol{\tau}=-\boldsymbol{\tau}_4$,故 $\boldsymbol{r}+\boldsymbol{\tau}+\boldsymbol{\tau}_4=\boldsymbol{r}$, $-\boldsymbol{r}+\boldsymbol{\tau}=-\boldsymbol{r}-\boldsymbol{\tau}_4$,及 $f_1(-\boldsymbol{k})=f_1(\boldsymbol{k})^*$,这样,

$$P_{\{I|\tau\}}H_{xs}^{BA}=4f_1(\boldsymbol{k})^*\int\varphi_x(\boldsymbol{r})^*\hat{H}\varphi_s(\boldsymbol{r}+\boldsymbol{\tau}_4)\mathrm{d}\boldsymbol{r}$$
$$=H_{xs}^{AB}$$

而 $H_{sx}^{BA}=(H_{xs}^{AB})^*=4f_1(\boldsymbol{k})\int\varphi_s(\boldsymbol{r}+\boldsymbol{\tau}_4)^*\hat{H}\varphi_x(\boldsymbol{r})\mathrm{d}\boldsymbol{r}$

$$=4f_1(\boldsymbol{k})\int\varphi_x(\boldsymbol{r})^*\hat{H}\varphi_s(\boldsymbol{r}+\boldsymbol{\tau}_4)\mathrm{d}\boldsymbol{r}$$

上面最后一步是利用了哈密顿算符 $\hat{H}$ 的厄米性以及波函数 φ_x、φ_s 是实函数的性质. 令 $\boldsymbol{r}+\boldsymbol{\tau}_4=\boldsymbol{r}'$, $\boldsymbol{r}=\boldsymbol{r}'-\boldsymbol{\tau}_4$,上式就变成

$$H_{sx}^{BA}=4f_1(\boldsymbol{k})\int\varphi_x(\boldsymbol{r}'-\boldsymbol{\tau}_4)^*\hat{H}\varphi_s(\boldsymbol{r}')\mathrm{d}\boldsymbol{r}'$$
$$=4H_{xs}(4)f_1(\boldsymbol{k})=-4H_{xs}(1)f_1(\boldsymbol{k}) \qquad (6.10-42)$$

同理可得

$$H_{sy}^{BA}=-4H_{xs}(1)f_2(\boldsymbol{k}) \qquad (6.10-43)$$

$$H_{sz}^{BA}=-4H_{xs}(1)f_3(\boldsymbol{k}) \qquad (6.10-44)$$

D. B 分格子原子的 p 态与 A 分格子的 p 态之间的矩阵元 $H_{\alpha\beta}^{BA}$,其中 $\alpha,\beta=x,y,z$.

首先考虑 $\alpha=\beta$ 时的情况:

$$H_{\alpha\alpha}^{BA}=\sum_i\exp(-\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{\tau}_i)\int\varphi_\alpha(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{\tau}_i)^*\hat{H}\varphi_\alpha(\boldsymbol{r})\mathrm{d}\boldsymbol{r}$$
$$=\sum_i\exp(-i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{\tau}_i)H_{\alpha\alpha}(i) \qquad (6.10-45)$$

其中 $H_{\alpha\alpha}(i)=\int\varphi_\alpha(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{\tau}_i)^*\hat{H}\varphi_\alpha(\boldsymbol{r})\mathrm{d}\boldsymbol{r}$. 分别以 T_d 群的元 c_{2x}、

c_{2y}及c_{2z}作用于$H_{\alpha\alpha}^{\mathrm{BA}}$后,即可得

$$H_{\alpha\alpha}(1)=H_{\alpha\alpha}(2)=H_{\alpha\alpha}(3)=H_{\alpha\alpha}(4)$$

再以c_{3xyz}作用于$H_{\alpha\alpha}^{\mathrm{BA}}$,即得

$$H_{\alpha\alpha}(i)=H_{xx}(1)$$

于是,

$$\begin{aligned}H_{xx}^{\mathrm{BA}}=H_{yy}^{\mathrm{BA}}=H_{zz}^{\mathrm{BA}}\\&=4H_{xx}(1)[\exp(-\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{\tau}_1)+\exp(-\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{\tau}_2)+\exp(-\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{\tau}_3)\\&\quad+\exp(-\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{\tau}_4)]\\&=4H_{xx}(1)f_0(\boldsymbol{k})\end{aligned}\qquad(6.10-46)$$

当$\alpha\neq\beta$时,先考虑矩阵元H_{xy}^{BA}、H_{yz}^{BA}及H_{zx}^{BA}.由式(6.10-25),得

$$\begin{aligned}H_{xy}^{\mathrm{BA}}&=\sum_i \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{\tau}_i}\int\varphi_x(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{\tau}_i)^*\hat{H}\varphi_y(\boldsymbol{r})\mathrm{d}\boldsymbol{r}\\&=\sum_i \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{\tau}_i}H_{xy}(i)\end{aligned}\qquad(6.10-47)$$

其中,$H_{xy}(i)=\int\varphi_x(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{\tau}_i)^*\hat{H}\varphi_y(\boldsymbol{r})\mathrm{d}\boldsymbol{r}$.

T_d群的群元c_{2x}、c_{2y}及c_{2z},在D^4中的表示矩阵分别为

$$\boldsymbol{D}(c_{2x})=\begin{bmatrix}1&0&0\\0&-1&0\\0&0&-1\end{bmatrix},\qquad \boldsymbol{D}(c_{2y})=\begin{bmatrix}-1&0&0\\0&1&0\\0&0&-1\end{bmatrix},$$

$$\boldsymbol{D}(c_{2z})=\begin{bmatrix}-1&0&0\\0&-1&0\\0&0&1\end{bmatrix}$$

以c_{2z}作用于H_{xy}^{BA}得　$H_{xy}(1)=H_{xy}(3)$,　$H_{xy}(2)=H_{xy}(4)$.

以c_{2x}作用于H_{xy}^{BA}得　$H_{xy}(1)=-H_{xy}(2)$,　$H_{xy}(3)=-H_{xy}(4)$.

于是,

$$H_{xy}(1) = -H_{xy}(2) = H_{xy}(3) = -H_{xy}(4)$$

这样，

$$\begin{aligned} H_{xy}^{\mathrm{BA}} &= H_{xy}(1)[\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{\tau}_1} - \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{\tau}_2} + \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{\tau}_3} - \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{\tau}_4}] \\ &= 4H_{xy}(1)f_3(\boldsymbol{k}) \end{aligned} \tag{6.10-48}$$

由式(6.10－25)，有

$$H_{yz}^{\mathrm{BA}} = \sum_i \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{\tau}_i} H_{yz}(i)$$

以 c_{2z} 作用于 H_{yz}^{BA} 得 $H_{yz}(1) = -H_{yz}(3), H_{yz}(2) = -H_{yz}(4)$.
以 c_{2x} 作用于 H_{yz}^{BA} 得 $H_{yz}(1) = H_{yz}(2), H_{yz}(3) = H_{yz}(4)$.
于是，

$$\begin{aligned} H_{yz}^{\mathrm{BA}} &= H_{yz}(1)[\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{\tau}_1} + \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{\tau}_2} - \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{\tau}_3} - \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{\tau}_4}] \\ &= 4H_{yz}(1)f_1(\boldsymbol{k}) \end{aligned}$$

由于 $P_{c_{3\bar{x}y\bar{z}}} H_{yz}(1) = H_{xy}(1)$，而 $P_{c_{3\bar{x}y\bar{z}}} H_{yz}^{\mathrm{BA}} = H_{yz}^{\mathrm{BA}}$，所以，

$$H_{yz}^{\mathrm{BA}} = 4H_{xy}(1)f_1(\boldsymbol{k}) \tag{6.10-49}$$

同理可得

$$H_{zx}^{\mathrm{BA}} = 4H_{xy}(1)f_2(\boldsymbol{k}) \tag{6.10-50}$$

现在考虑矩阵元 H_{yx}^{BA}、H_{zy}^{BA} 及 H_{xz}^{BA}. 以空间群 O_h^7 的群元 $\{I|\boldsymbol{\tau}\}$ 分别作用于 H_{xy}^{BA}、H_{yz}^{BA} 及 H_{zx}^{BA} 后，即可得

$$\left.\begin{aligned} H_{yx}^{\mathrm{BA}} &= 4H_{xy}(1)f_3(\boldsymbol{k}) \\ H_{zy}^{\mathrm{BA}} &= 4H_{xy}(1)f_1(\boldsymbol{k}) \\ H_{xz}^{\mathrm{BA}} &= 4H_{xy}(1)f_2(\boldsymbol{k}) \end{aligned}\right\} \tag{6.10-51}$$

由式(6.10－31)、(6.10－36)、(6.10－39)、(6.10－41)—(6.10－44)、(6.10－46)、(6.10－48)—(6.10－50)知，只要求得矩阵元 H_{ss}、$H_{xs}(1)$、$H_{xx}(1)$ 以及 $H_{xy}(1)$，就可求得全部哈密顿矩阵元. 表

6.17 列出了哈密顿矩阵的矩阵元.

表 6.17　哈密顿矩阵

	φ^{As}	φ^{Bs}	φ^{Ax}	φ^{Ay}	φ^{Az}	φ^{Bx}	φ^{By}	φ^{Bz}
φ^{As}	E_s	$4H_{ss}f_0^*$	0	0	0	$4H_{xs}f_1^*$	$4H_{xs}f_2^*$	$4H_{xs}f_3^*$
φ^{Bs}	$4H_{ss}f_0$	E_s	$-4H_{xs}f_1$	$-4H_{xs}f_2$	$-4H_{xs}f_3$	0	0	0
φ^{Ax}	0	$-4H_{xs}f_1^*$	E_p	0	0	$4H_{xx}f_0^*$	$4H_{xy}f_3^*$	$4H_{xy}f_2^*$
φ^{Ay}	0	$-4H_{xs}f_2^*$	0	E_p	0	$4H_{xy}f_3^*$	$4H_{xx}f_0^*$	$4H_{xy}f_1^*$
φ^{Az}	0	$-4H_{xs}f_3^*$	0	0	E_p	$4H_{xy}f_2^*$	$4H_{xy}f_1^*$	$4H_{xx}f_0^*$
φ^{Bx}	$4H_{xs}f_1$	0	$4H_{xx}f_0$	$4H_{xy}f_2$	$4H_{xy}f_3$	E_p	0	0
φ^{By}	$4H_{xs}f_2$	0	$4H_{xy}f_3$	$4H_{xx}f_0$	$4H_{xy}f_1$	0	E_p	0
φ^{Bz}	$4H_{xs}f_3$	0	$4H_{xy}f_2$	$4H_{xy}f_1$	$4H_{xx}f_0$	0	0	E_p

求 Γ 点的电子能级.在 Γ 点 $k=0,f_0=1,f_1=f_2=f_3=0$.这时,哈密顿矩阵变成为块状对角的形式,即

	φ^{As}	φ^{Bs}	φ^{Ax}	φ^{Bx}	φ^{Ay}	φ^{By}	φ^{Az}	φ^{Bz}
φ^{As}	E_s	$4H_{ss}$	0	0	0	0	0	0
φ^{Bs}	$4H_{ss}$	E_s	0	0	0	0	0	0
φ^{Ax}	0	0	E_p	$4H_{xx}$	0	0	0	0
φ^{Bx}	0	0	$4H_{xx}$	E_p	0	0	0	0
φ^{Ay}	0	0	0	0	E_p	$4H_{xx}$	0	0
φ^{By}	0	0	0	0	$4H_{xx}$	E_p	0	0
φ^{Az}	0	0	0	0	0	0	E_p	$4H_{xx}$
φ^{Bz}	0	0	0	0	0	0	$4H_{xx}$	E_p

重叠积分 S_{ij} 只有对角元不为零,所以求晶体电子的能量本征值问题就是解四个 2×2 的矩阵问题,而 p 态波函数之间的三个矩阵则是相同的,这样,实际上只要解二个 2×2 矩阵即可.其中 s 态矩阵的久期方程是

$$\begin{vmatrix} E_s - E & 4H_{ss} \\ 4H_{ss} & E_s - E \end{vmatrix} = 0$$

解此方程,得

$$(E_s - E)^2 = 16H_{ss}^2$$

$$E_s^{\pm} = E_s \pm 4|H_{ss}| \tag{6.10-52}$$

式中 $E_s^{\pm}$ 代表 s 带的电子能量本征值，E_s是孤立原子 s 轨道电子的能量本征值．相应于能量本征值 $E_s^{\pm}$ 的本征态是 φ^{As}与 φ^{Bs}的线性组合：

$$\varphi_s^{\pm} = a\varphi^{As} + b\varphi^{Bs}$$

系数 a、b 满足下面的方程

$$(E_s - E_s^{\pm})a + 4H_{ss}b = 0$$

$$\left(\frac{a}{b}\right)_{\pm} = -\frac{4H_{ss}}{E_s - E_s^{\pm}} = \pm\frac{H_{ss}}{|H_{ss}|} = \mp 1$$

上式最后一步利用了波函数 φ^s的球对称性以及势能 V 为负，因而积分 H_{ss}为负的事实．由上式得到与能量本征值 $E_s^{\pm}$ 对应的本征态分别是

$$\left.\begin{aligned} \varphi_s^{\dagger} &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi^{As} - \varphi^{Bs}) \\ \varphi_s^{-} &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi^{As} + \varphi^{Bs}) \end{aligned}\right\} \tag{6.10-53}$$

$\varphi_s^{\dagger}$对应于高能态（能量本征值为 $E_s + 4|H_{ss}|$），而 φ_s^- 则对应于能量本征值为 $E_s - 4|H_{ss}|$ 的低能态．在 T_d群群元的作用下，φ_s^- 不变，在空间群 O_h^7的群元作用下亦不变，所以 φ_s^- 具有 Γ_1 的对称性．而 $\varphi_s^{\dagger}$在 T_d群作用下不变，以空间群 O_h^7的群元$\{I|\boldsymbol{\tau}\}$作用之则变为 $-\varphi_s^{\dagger}$，故具有不可约表示 Γ_2 的对称性．

p 态的三个哈密顿矩阵都是相同的，久期方程均为

$$\begin{vmatrix} E_p - E & 4H_{xx} \\ 4H_{xx} & E_p - E \end{vmatrix} = 0$$

这表明能量本征值是三重简并的.与s态时相似,本征值为

$$E_{\mathrm{p}}^{\pm} = E_{\mathrm{p}} \pm 4|H_{xx}| \qquad (6.10-54)$$

相应的本征态是

$$\varphi_{\mathrm{p}}^{\pm} = a\varphi^{\mathrm{Ap}} + b\varphi^{\mathrm{Bp}}$$

这里p代表p_x、p_y及p_z.系数a、b所满足的方程为

$$(E_{\mathrm{p}} - E_{\mathrm{p}}^{\pm})a + 4H_{xx}b = 0$$

于是,

$$\left(\frac{b}{a}\right)_{\pm} = \pm\frac{|H_{xx}|}{H_{xx}}$$

其中

$$H_{xx} = \int \varphi_x(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{\tau}_1)^* \hat{H}\varphi_x(\boldsymbol{r})\mathrm{d}\boldsymbol{r}$$

由于$\mathrm{p}_x^{\mathrm{A}}$与最近邻的$\mathrm{p}_x^{\mathrm{B}}$在重叠区域符号相反,而势能为负,所以,$H_{xx}>0$.这样,

$$\left(\frac{b}{a}\right)_{\pm} = \pm 1$$

与高能态相应的本征波函数为

$$\varphi_{\mathrm{p}}^{\dagger} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi^{\mathrm{Ap}} + \varphi^{\mathrm{Bp}}) \qquad (6.10-55)$$

与本征值为$E_{\mathrm{p}} - 4|H_{xx}|$的低能态对应的本征态波函数是

$$\varphi_{\mathrm{p}}^{-} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi^{\mathrm{Ap}} - \varphi^{\mathrm{Bp}}) \qquad (6.10-56)$$

在点群T_{d}及空间群O_{h}^7的作用下,$\varphi_{\mathrm{p}}^{\dagger}$按$x$、$y$、$z$变换,即$\varphi_{\mathrm{p}}^{\dagger}$具有不可约表示$\Gamma_{15}$的对称性.在点群$T_{\mathrm{d}}$作用下,$\varphi_{\mathrm{p}}^{-}$按$x$、$y$、$z$变换,而

在空间群 O_h^7的群元$\{I|\boldsymbol{\tau}\}$作用下,φ_p^- 的变换是按 x、y、z 变换后再变一个符号,这是不可约表示 $\Gamma_{25'}$的变换性质.

求 Δ 轴上的电子能级.取 k_x 轴为Δ_x 轴,这时 $k_y=k_z=0$,于是,

$$f_0=\cos\frac{a}{4}k_x$$

$$f_1=-\mathrm{i}\sin\frac{a}{4}k_x$$

$$f_2=f_3=0$$

这样,Δ_x 轴上的哈密顿矩阵如表 6.18 所示.

表 6.18 Δ_x 轴上的哈密顿矩阵

	φ^{As}	φ^{Bs}	φ^{Ax}	φ^{Bx}	φ^{Ay}	φ^{By}	φ^{Az}	φ^{Bz}
φ^{As}	E_s	$4H_{ss}f_0$	0	$-4H_{xs}f_1$	0	0	0	0
φ^{Bs}	$4H_{ss}f_0$	E_s	$-4H_{xs}f_1$	0	0	0	0	0
φ^{Ax}	0	$4H_{xs}f_1$	E_p	$4H_{xx}f_0$	0	0	0	0
φ^{Bx}	$4H_{xs}f_1$	0	$4H_{xx}f_0$	E_p	0	0	0	0
φ^{Ay}	0	0	0	0	E_p	$4H_{xx}f_0$	0	$-4H_{xy}f_1$
φ^{By}	0	0	0	0	$4H_{xx}f_0$	E_p	$4H_{xy}f_1$	0
φ^{Az}	0	0	0	0	0	$4H_{xy}f_1$	E_p	$4H_{xx}f_0$
φ^{Bz}	0	0	0	0	$4H_{xy}f_1$	0	$4H_{xx}f_0$	E_p

从表中可见,8×8 的矩阵现在分裂为两个 4×4 的矩阵,利用群论的方法可以进一步将 4×4 的矩阵简化.

Δ_x 的波矢群是 C_{4v}群,共有五个不可约表示:其中 Δ_1、Δ_2、Δ_3 及 Δ_4 是一维的;Δ_5 是二维的.经过计算得到以 φ^{As}、φ^{Bs}、φ^{Ax} 及 φ^{Bx}为基的表示可约化为 $2\Delta_1+2\Delta_2$,由以 φ^{Ay}、φ^{By}、φ^{Az} 及 φ^{Bz} 为基的表示可约化为 $2\Delta_5$.属不可约表示 Δ_1 的 2×2 久期行列式为

$$\begin{vmatrix} E_s+4H_{ss}f_0-E & -4H_{xs}f_1 \\ 4H_{xs}f_1 & E_p+4H_{xx}f_0-E \end{vmatrix}=0$$

其解为

$$E_{\Delta_1}^{\pm}=\frac{1}{2}(E_s+4H_{ss}f_0+E_p+4H_{xx}f_0)$$
$$\pm\frac{1}{2}\sqrt{(E_p+4H_{xx}f_0-E_s-4H_{ss}f_0)^2+64H_{xs}^2|f_1|^2} \tag{6.10-57}$$

相应的本征函数为

$$\left.\begin{aligned}\varphi_1^{\Delta_1}&=\frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi^{As}+\varphi^{Bs})\\ \varphi_2^{\Delta_1}&=\frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi^{Ax}+\varphi^{Bx})\end{aligned}\right\} \tag{6.10-58}$$

解属不可约表示 Δ_2 的久期方程

$$\begin{vmatrix}E_s-4H_{ss}f_0-E & 4H_{xs}f_1\\ -4H_{xs}f_1 & E_p-4H_{xx}f_0-E\end{vmatrix}=0$$

得解

$$E_{\Delta_2}^{\pm}=\frac{1}{2}(E_s-4H_{ss}f_0+E_p-4H_{xx}f_0)$$
$$\pm\frac{1}{2}\sqrt{(E_p-4H_{xx}f_0-E_s+4H_{ss}f_0)^2+64H_{xs}^2|f_1|^2} \tag{6.10-59}$$

相应的本征态为

$$\left.\begin{aligned}\varphi_1^{\Delta_2}&=\frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi^{As}-\varphi^{Bs}),\\ \varphi_2^{\Delta_2}&=\frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi^{Ax}-\varphi^{Bx})\end{aligned}\right\} \tag{6.10-60}$$

解属不可约表示 Δ_5 的 2×2 久期行列式后得

$$E_{\Delta_5}^{\pm}=E_p\pm\sqrt{16H_{xx}^2f_0^2+16H_{xy}^2|f_1|^2} \tag{6.10-61}$$

将各哈密顿积分的值代入后，即可求得 Γ 点及 Δ 轴上的能级.

习　题

1. 试确定简单立方晶体的布里渊区中，下列各点、轴的波矢群(要求写出各群的群元)：a) R，b) X，c) M，d) Δ 及 e) Λ. 各点、轴的位置见图 6.11. 图为简单立方晶格布里渊区中各对称点、对称轴的位置图.

2. 若包含一个确定的波矢 $\boldsymbol{k}$ 的群是波矢群 K，证明：与波矢 $\boldsymbol{k}$ 在同一波矢星中的任意波矢 $\boldsymbol{k}'$ 的波矢群也是 K.

3. 确定在体心立方晶体的 ΓHP、ΓHN 及 ΓNP 上任意点的波矢群，写出其群元，并与课文中给出的作比较.

4. 试求问题 1 及 3 中各点的波矢星.

5. 设二维矩形格子的原胞基矢为 $\boldsymbol{a}_1 = a\boldsymbol{i}$，$\boldsymbol{a}_2 = b\boldsymbol{j}$，二维矩形格子的空间群是简单空间群. 试求布里渊区边界 Z 点的空间群的不可约表示.(提示：先求出这二维矩形格子空间群的点群，然后求 Z 点的波矢群.)

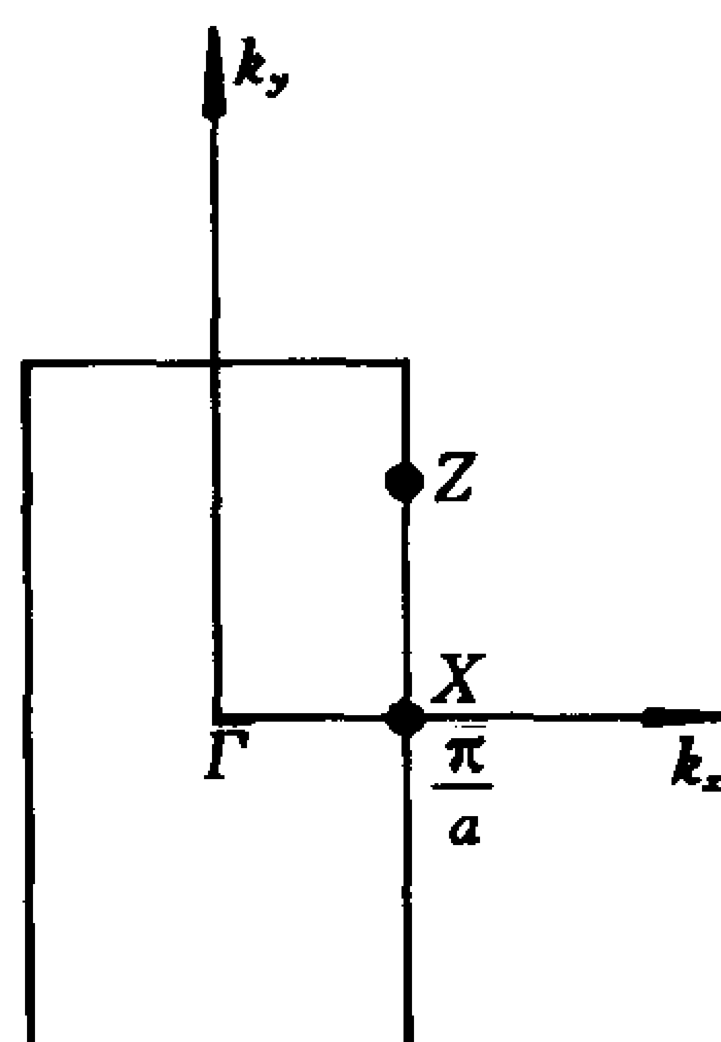


图 6.16

6. 求金刚石结构的空间群在布里渊区中各对称点、对称轴的波矢群及波矢星.

7. 试求出二维正方格子空间群在 Γ、Σ 及 M 之间的相容性关系，以及在 Γ、Z 及 X 之间的相容性关系.

8. 简单立方晶格的对称群是简单空间群 O_h^1，试写出：

(1) 对称化平面波；

(2) $\boldsymbol{k}$ 由 Γ 点沿[111]方向到 R 点的相容性关系；

(3) 定性画出近自由电子模型下的能带图.

第七章

晶格动力学中的群论方法

§7.1 力矩阵及其本征矢

设晶体由 N 个原胞构成，每个原胞内有 s 个不等价的原子，即晶体由 Ns 个原子组成. 在第 l 个原胞内的第 k 种原子的平衡位置用 $\boldsymbol{r}^0(l,k)$ 表示，且

$$\boldsymbol{r}^0(l,k)=\boldsymbol{R}_l+\boldsymbol{r}_k \qquad (7.1-1)$$

其中

$$\boldsymbol{R}_l=l_1\boldsymbol{a}_1+l_2\boldsymbol{a}_2+l_3\boldsymbol{a}_3$$

是第 l 个原胞的原点的位矢，称为**格矢**.

$$\boldsymbol{r}_k=k_1\boldsymbol{a}_1+k_2\boldsymbol{a}_2+k_3\boldsymbol{a}_3 \qquad 0\leqslant k_i\leqslant 1, \quad k=1,2,\cdots,s.$$

是原胞内第 k 种原子相对于第 l 个原胞的原点的位矢. 当存在热振动时，原子的瞬时位置用 $\boldsymbol{r}(l,k)$ 表示，且

$$\boldsymbol{r}(l,k)=\boldsymbol{r}^0(l,k)+\boldsymbol{u}(l,k) \qquad (7.1-2)$$

其中，$\boldsymbol{u}(l,k)$ 表示原子偏离平衡位置的任意位移（亦称振动位移），这是个随时间变化的量，是晶格动力学问题中的一个基本变量.

力常数 晶体的势能 V 是原子瞬时位置 $\boldsymbol{r}(l,k)$ 的函数，若原子的任意位移 $\boldsymbol{u}(l,k)$ 很小，则在简谐近似下，晶体的势能可以

写成

$$V = V_0 + \frac{1}{2}\sum_{lk\alpha}\sum_{l'k'\beta} u_\alpha\begin{pmatrix} l \\ k \end{pmatrix}\Phi_{\alpha\beta}\begin{pmatrix} l\ l' \\ k\ k' \end{pmatrix} u_\beta\begin{pmatrix} l' \\ k' \end{pmatrix} \quad (7.1-3)$$

式中 V_0 代表晶体在平衡状态下的势能，V_0 是个常数，亦可取作零；

$$\Phi_{\alpha\beta}\begin{pmatrix} l\ l' \\ k\ k' \end{pmatrix} = \left.\frac{\partial^2 V}{\partial u_\alpha\begin{pmatrix} l \\ k \end{pmatrix}\partial u_\beta\begin{pmatrix} l' \\ k' \end{pmatrix}}\right|_{u_\alpha\begin{pmatrix} l \\ k \end{pmatrix}=0,\ u_\beta\begin{pmatrix} l' \\ k' \end{pmatrix}=0}$$

称为**力常数**. 它代表第 l' 个原胞中的第 k' 种原子沿 β 方向位移单位距离时，对第 l 个原胞中的第 k 种原子的作用力在 α 方向上的分量. 在式(7.1－3)中，微分的顺序并不影响微分的结果，所以，

$$\Phi_{\alpha\beta}\begin{pmatrix} l\ l' \\ k\ k' \end{pmatrix} = \Phi_{\beta\alpha}\begin{pmatrix} l'\ l \\ k'\ k \end{pmatrix} \quad (7.1-4)$$

由于晶格平移的结果是使晶体各原子进入其等价位置，所以，晶体势能不会发生变化，各原子间的相互作用力亦不该发生变化，因此，

$$\Phi_{\alpha\beta}\begin{pmatrix} l-\bar{l} & l'-\bar{l} \\ k & k' \end{pmatrix} = \Phi_{\alpha\beta}\begin{pmatrix} l\ l' \\ k\ k' \end{pmatrix} \quad (7.1-5)$$

式中

$$\Phi_{\alpha\beta}\begin{pmatrix} l-\bar{l} & l'-\bar{l} \\ k & k' \end{pmatrix} = \left.\frac{\partial^2 V}{\partial u_\alpha\begin{pmatrix} l-\bar{l} \\ k \end{pmatrix}\partial u_\beta\begin{pmatrix} l'-\bar{l} \\ k' \end{pmatrix}}\right|_0$$

$$\boldsymbol{u}\begin{pmatrix} l-\bar{l} \\ k \end{pmatrix} = P_{\{E|\boldsymbol{R}_{\bar{l}}\}}\boldsymbol{u}\begin{pmatrix} l \\ k \end{pmatrix}$$

取 $\bar{l}=l'$，由式(7.1－5)得

$$\Phi_{\alpha\beta}\begin{pmatrix} l-l' & 0 \\ k & k' \end{pmatrix} = \Phi_{\alpha\beta}\begin{pmatrix} l\ l' \\ k\ k' \end{pmatrix} = \Phi_{\alpha\beta}\begin{pmatrix} \lambda \\ k\ k' \end{pmatrix} \quad (7.1-6)$$

上式表明,力常数 $\Phi_{\alpha\beta}\begin{pmatrix} l\ l' \\ k\ k' \end{pmatrix}$仅与格矢之差 $\boldsymbol{R}_\lambda = \boldsymbol{R}_l - \boldsymbol{R}_{l'}$ 有关,与原胞的具体位置无关.

晶体的对称操作使晶体自身重合,所以,

$$\{R\mid \boldsymbol{t}\}\boldsymbol{r}^0\begin{pmatrix} l \\ k \end{pmatrix} = \boldsymbol{r}^0\begin{pmatrix} L \\ K \end{pmatrix}$$

或

$$\{R\mid \boldsymbol{t}\}^{-1}\boldsymbol{r}^0\begin{pmatrix} L \\ K \end{pmatrix} = \boldsymbol{r}^0\begin{pmatrix} l \\ k \end{pmatrix}$$

其中 $\{R\mid \boldsymbol{t}\}\in G$,$G$ 为晶体的对称性群.以 $P_{\{R\mid t\}}$作用于位移矢量 $\boldsymbol{u}\begin{pmatrix} l \\ k \end{pmatrix}$时,该矢量必然被转动并变换到其等价原子的位置,即

$$P_{\{R\mid t\}}u_\alpha\begin{pmatrix} l \\ k \end{pmatrix} = \sum_\beta R_{\alpha\beta}u_\beta\begin{pmatrix} L \\ K \end{pmatrix} = u'_\alpha\begin{pmatrix} l \\ k \end{pmatrix} \quad (7.1-7a)$$

其中
$$\boldsymbol{t} = \boldsymbol{R}_N + \boldsymbol{\tau}$$

$$\begin{aligned}\{R\mid \boldsymbol{t}\}^{-1}(-\boldsymbol{R}_l + \boldsymbol{r}_k) &= R^{-1}(\boldsymbol{R}_l - \boldsymbol{R}_N) + R^{-1}(\boldsymbol{r}_k + \boldsymbol{\tau}) \\ &= \boldsymbol{R}_L + \boldsymbol{r}_K = \boldsymbol{R}_L + \boldsymbol{R}_M + \boldsymbol{r}_{k'} \quad (7.1-7b)\end{aligned}$$

上式最后一个等式中

$$\boldsymbol{r}_K = \boldsymbol{R}_M + \boldsymbol{r}_{k'}$$

其中 $\boldsymbol{R}_M$ 可能为零,k'与k 是同类原子,$\boldsymbol{r}_{k'}$是在原胞 $L+M$ 内第 k'种原子的位矢.式(7.1-7a)中的 $R_{\alpha\beta}$是三维转动矩阵 $\boldsymbol{R}$ 的矩阵元,满足正交性关系.

由于晶体势能是原子振动位移的函数,所以,既可表为式(7.1-3)那样,又可写成如下式那样取 $V_0=0$:

$$V = \frac{1}{2}\sum_{l,k,\alpha}\sum_{l',k',\beta'} u'_{\alpha}\begin{pmatrix} l \\ k \end{pmatrix}\Phi'_{\alpha\beta}\begin{pmatrix} l\ l' \\ k\ k' \end{pmatrix}u'_{\beta}\begin{pmatrix} l' \\ k' \end{pmatrix}$$

其中

$$\Phi'_{\alpha\beta}\begin{pmatrix} l\ l' \\ k\ k' \end{pmatrix} \equiv \frac{\partial^2 \Phi}{\partial u'_{\alpha}\begin{pmatrix} l \\ k \end{pmatrix}\partial u'_{\beta}\begin{pmatrix} l \\ k \end{pmatrix}}\Bigg|_0 = \Phi_{\alpha\beta}\begin{pmatrix} l\ l' \\ k\ k' \end{pmatrix}$$

将式(7.1－7)代入 V 的表达式,求和遍及 L', K 及 L', K',得

$$\begin{aligned} V &= \frac{1}{2}\sum_{\substack{L,k,\alpha \\ L',k',\beta}}\sum_{\beta'}\sum_{\alpha'} R_{\alpha\beta'}u_{\beta'}\begin{pmatrix} L \\ K \end{pmatrix}\Phi_{\alpha\beta}\begin{pmatrix} l\ l' \\ k\ k' \end{pmatrix}R_{\beta\alpha'}u_{\alpha'}\begin{pmatrix} L' \\ K' \end{pmatrix} \\ &= \frac{1}{2}\sum_{L,K,\alpha'}\sum_{L',K',\beta'} u_{\beta'}\begin{pmatrix} L \\ K \end{pmatrix}\left[\sum_{\alpha,\beta}R_{\alpha\beta'}\Phi_{\alpha\beta}\begin{pmatrix} l\ l' \\ k\ k' \end{pmatrix}R_{\beta\alpha'}\right]u_{\alpha'}\begin{pmatrix} L' \\ K' \end{pmatrix} \\ &= \frac{1}{2}\sum_{L,K,\alpha'}\sum_{L',K',\beta'} u_{\beta'}\begin{pmatrix} L \\ K \end{pmatrix}\Phi_{\beta'\alpha'}\begin{pmatrix} L\ L' \\ K\ K' \end{pmatrix}u_{\alpha'}\begin{pmatrix} L' \\ K' \end{pmatrix} \end{aligned}$$

于是,

$$\begin{aligned} \Phi_{\beta'\alpha'}\begin{pmatrix} L\ L' \\ K\ K' \end{pmatrix} &= \sum_{\alpha,\beta}R_{\alpha\beta'}\Phi_{\alpha\beta}\begin{pmatrix} l\ l' \\ k\ k' \end{pmatrix}R_{\beta\alpha'} \\ &= \sum_{\alpha,\beta}R^{-1}_{\beta'\alpha}\Phi_{\alpha\beta}\begin{pmatrix} l\ l' \\ k\ k' \end{pmatrix}R_{\beta\alpha'} \end{aligned} \tag{7.1-8}$$

这就是力常数在晶体对称操作下的变换定律,它可以用来确定独立的力常数的数目[8].

运动方程及其解 晶格振动的动能可由振动位移表出,即

$$T = \frac{1}{2}\sum_{l,k,\alpha}m_k\left[\dot{u}_{\alpha}\begin{pmatrix} l \\ k \end{pmatrix}\right]^2$$

式中 m_k 是第 k 类原子的质量.利用拉格朗日方程,我们得到

$$m_k\ddot{u}_{\alpha}\begin{pmatrix} l \\ k \end{pmatrix} + \sum_{l',k',\beta}\Phi_{\alpha\beta}\begin{pmatrix} l\ l' \\ k\ k' \end{pmatrix}u_{\beta}\begin{pmatrix} l' \\ k' \end{pmatrix} = 0 \tag{7.1-9}$$

这是 $3Ns$ 个变量的耦合振动方程.为了方便地求解这个方程,引入**约化位移**

$$W_\alpha\begin{pmatrix} l \\ k \end{pmatrix} = \sqrt{m_k}\, u_\alpha\begin{pmatrix} l \\ k \end{pmatrix} \qquad (7.1-10)$$

以及

$$D_{\alpha\beta}\begin{pmatrix} l\ l' \\ k\ k' \end{pmatrix} = \frac{1}{\sqrt{m_k m_{k'}}}\Phi_{\alpha\beta}\begin{pmatrix} l\ l' \\ k\ k' \end{pmatrix} \qquad (7.1-11)$$

由矩阵元 $\left\{D_{\alpha\beta}\begin{pmatrix} l\ l' \\ k\ k' \end{pmatrix}\right\}$ 构成的矩阵称为**力矩阵** $\boldsymbol{D}$,这是一个实的对称矩阵,因而是个厄米矩阵.

令
$$W_\alpha\begin{pmatrix} l \\ k \end{pmatrix} = e_\alpha\begin{pmatrix} l \\ k \end{pmatrix} \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\omega t}$$

这样,运动方程(7.1-9)就变成

$$-\omega^2 e_\alpha\begin{pmatrix} l \\ k \end{pmatrix} + \sum_{l',k',\beta} D_{\alpha\beta}\begin{pmatrix} l\ l' \\ k\ k' \end{pmatrix} e_\beta\begin{pmatrix} l' \\ k' \end{pmatrix} = 0 \qquad (7.1-12)$$

方程的可解条件是久期行列式为零,即

$$\left| D_{\alpha\beta}\begin{pmatrix} l\ l' \\ k\ k' \end{pmatrix} - \omega^2 \delta_{\alpha,\beta}\delta_{l,l'}\delta_{k,k'} \right| = 0 \qquad (7.1-13)$$

由式(7.1-13)可解出 $3Ns$ 个根 $\omega_j^2, j = 1, 2, \cdots, 3Ns$. 对于每一个本征值 ω_j^2,可从方程(7.1-12)求出其相应的本征矢 $\boldsymbol{e}_j$ 的 $3Ns$ 个分量 $e_\alpha\left(\begin{matrix} l \\ k \end{matrix}\middle| j\right)$. 当晶体激发了振动频率为 ω_j 的**简正模**时,原来位于 $\boldsymbol{r}^0\begin{pmatrix} l \\ k \end{pmatrix}$ 的原子的约化位移在 α 方向的分量的幅值就是 $e_\alpha\left(\begin{matrix} l \\ k \end{matrix}\middle| j\right)$,它是与时间无关的量.

方程(7.1－12)亦可用矩阵的形式表示为

$$\boldsymbol{D}\boldsymbol{e}=\omega^{2}\boldsymbol{e} \tag{7.1-14a}$$

这就是力矩阵 $\boldsymbol{D}$ 的本征方程.对应于频率为 ω_j 的 $\boldsymbol{D}$ 的本征方程是

$$\boldsymbol{D}\boldsymbol{e}_j=\omega_j^{2}\boldsymbol{e}_j \tag{7.1-14b}$$

由于力矩阵是实的、非负的厄米矩阵,所以,其本征值 ω_j^2 亦应为实的、非负的;本征矢 $\boldsymbol{e}_j$ 是实的、正交归一化的,即

$$\sum_{k,l,\alpha}e_\alpha\left(\begin{matrix}l\\k\end{matrix}\middle|j\right)e_\alpha\left(\begin{matrix}l\\k\end{matrix}\middle|j'\right)=\delta_{j,j'} \tag{7.1-15}$$

$$\sum_{j}e_\alpha\left(\begin{matrix}l\\k\end{matrix}\middle|j\right)e_\beta\left(\begin{matrix}l'\\k'\end{matrix}\middle|j\right)=\delta_{\alpha,\beta}\delta_{l,l'}\delta_{k,k'} \tag{7.1-16}$$

如果 ω_j^2 是 l_j 重简并的,即对于同一个本征值 ω_j^2,存在 l_j 个线性无关的本征矢 $\boldsymbol{e}_{j_1},\cdots,\boldsymbol{e}_{j_\rho},\cdots,\boldsymbol{e}_{j_{l_j}}$ 都满足方程

$$\boldsymbol{D}\boldsymbol{e}_{j_\rho}=\omega_j^{2}\boldsymbol{e}_{j_\rho} \tag{7.1-17}$$

这时,正交性关系就表为

$$\sum_{k,l,\alpha}e_\alpha\left(\begin{matrix}l\\k\end{matrix}\middle|j_\rho\right)e_\alpha\left(\begin{matrix}l\\k\end{matrix}\middle|j'_{\rho'}\right)=\delta_{j,j'}\delta_{\rho,\rho'}$$

及

$$\sum_{j,\rho}e_\alpha\left(\begin{matrix}l\\k\end{matrix}\middle|j_\rho\right)e_\beta\left(\begin{matrix}l'\\k'\end{matrix}\middle|j_\rho\right)=\delta_{\alpha,\beta}\delta_{l,l'}\delta_{k,k'} \tag{7.1-18}$$

我们用 $3Ns$ 个本征矢构成一个 $3Ns\times3Ns$ 的矩阵 $\boldsymbol{E}$,其中行用 j_ρ 标记,则用 $kl\alpha$ 标记,$\boldsymbol{E}$ 矩阵的形式为

$$
\boldsymbol{E}=\begin{bmatrix}
e_1\begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix|}1\Big) & e_1\begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix|}2\Big)\cdots & e_1\begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix|}3Ns\Big) \\
e_2\begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix|}1\Big) & e_2\begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix|}2\Big)\cdots & e_2\begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix|}3Ns\Big) \\
\vdots & & \vdots \\
e_3\begin{pmatrix}N-1\\s\end{pmatrix|}1\Big) & e_3\begin{pmatrix}N-1\\s\end{pmatrix|}2\Big)\cdots & e_3\begin{pmatrix}N-1\\s\end{pmatrix|}3Ns\Big)
\end{bmatrix} \tag{7.1-19}
$$

由于本征矢是实的满足正交性关系的矢量，所以，矩阵 $\boldsymbol{E}$ 的行与列都构成正交矢量，即 $\boldsymbol{E}$ 是正交矩阵，因而有

$$
\boldsymbol{E}^{-1}=\widetilde{\boldsymbol{E}} \tag{7.1-20}
$$

利用上式及式(7.1－17)，我们得

$$
\boldsymbol{E}^{-1}\boldsymbol{D}\boldsymbol{E}=\boldsymbol{\Delta}
$$

其中

$$
\boldsymbol{\Delta}=\begin{bmatrix}
\omega_1^2 & 0 & 0 & \cdots & & \\
0 & \omega_1^2 & 0 & \cdots & & \\
 & & \ddots & & & \\
0 & & \omega_1^2 & & & \\
0 & & & \omega_2^2 & & \\
 & & & & \ddots & \\
\vdots & & & & \omega_2^2 & \\
 & & & & & \ddots
\end{bmatrix} \tag{7.1-21}
$$

是本征值的对角矩阵．在矩阵 $\boldsymbol{\Delta}$ 中 $\boldsymbol{D}$ 的本征值都出现，出现的次数与其简并度相同．

以晶体的对称操作 $P_{\{R|t\}}$ 作用于式(7.1－17)的两边得

$$
[P_{\{R|t\}}\boldsymbol{D}P_{\{R|t\}}^{-1}]P_{\{R|t\}}\boldsymbol{e}_{j_\rho}=\omega_j^2P_{\{R|t\}}\boldsymbol{e}_{j_\rho} \tag{7.1-22}
$$

由于力矩阵 $\boldsymbol{D}$ 是描述晶体物理性质的张量，所以，在对称操作的作用下是不变的，即

$$P_{\{R|t\}}\boldsymbol{D}P_{\{R|t\}}^{-1}=\boldsymbol{D} \tag{7.1-23}$$

这样，式(7.1－22)就变成

$$\boldsymbol{D}P_{\{R|t\}}\boldsymbol{e}_{j_\rho}=\omega_j^2P_{\{R|t\}}\boldsymbol{e}_{j_\rho}$$

上式表明，被变换的本征矢 $P_{\{R|t\}}\boldsymbol{e}_{j_\rho}$ 仍是力矩阵 $\boldsymbol{D}$ 的本征值为 ω_j^2 的本征矢．已知 ω_j^2 是 l_j 重简并的，只有 l_j 个线性无关的本征矢 $\{\boldsymbol{e}_{j_\rho}\}$，$\rho=1,\cdots,l_j$．所以，$P_{\{R|t\}}\boldsymbol{e}_{j_\rho}$ 就可展开为 $\{\boldsymbol{e}_{j_\rho}\}$ 的线性组合，即

$$P_{\{R|t\}}\boldsymbol{e}_{j_\rho}=\sum_{j_\lambda}D^j(\{R\mid t\})_{j_\lambda,j_\rho}\boldsymbol{e}_{j_\lambda} \tag{7.1-24}$$

下标 j 表明式中的本征矢是相应于本征值 ω_j^2 的．D^j 是晶体的对称性群 G 的不可约表示．上式表明，ω_j^2 的简并本征矢荷载了晶体对称性群 G 的不可约表示．换句话说，力矩阵 $\boldsymbol{D}$ 的本征矢都是依对称性群 G 的不可约表示变换的．在第六章我们已经知道，空间群的不可约表示的基函数都是布洛赫函数，所以，本征矢 $\boldsymbol{e}_{j_\rho}$ 亦应具有布洛赫矢量的性质．因此，我们可以通过选择正确的线性组合而使 $\boldsymbol{e}_{j_\rho}$ 具有**布洛赫矢量**的性质．

前面已经指出了本征矢 $\boldsymbol{e}_{j_\rho}$ 的分量 $e_\alpha\begin{pmatrix}l\\k\end{pmatrix}j_\rho\Big)$ 的物理意义，它与原子的平衡位置 $\boldsymbol{R}_l+\boldsymbol{r}_k^0$ 有关．在对称操作作用下，其变换规律如式(7.1－7)那样，即

$$P_{\{R|t\}}e_\alpha\left(\begin{matrix}l\\k\end{matrix}\middle|j_\rho\right)=\sum_\beta R_{\alpha\beta}e_\beta\left(\begin{matrix}L\\K\end{matrix}\middle|j_\rho\right) \tag{7.1-25}$$

上式给出了本征矢各分量之间的相互关系．

简正坐标及其变换性质　如同在讨论分子振动时那样，我们引入一个新的坐标 q_{j_ρ}，

$$q_{j_\rho}=\sum_{l,k}\sum_\alpha e_\alpha\left(\begin{matrix}l\\k\end{matrix}\middle|j_\rho\right)W_\alpha\begin{pmatrix}l\\k\end{pmatrix} \tag{7.1-26}$$

利用正交性关系式(7.1－18),可以从上式得到

$$W_{\alpha}\binom{l}{k}=\sum_{j}\sum_{\rho}e_{\alpha}\left(\begin{matrix}l\\k\end{matrix}\middle|j_{\rho}\right)q_{j_{\rho}} \qquad (7.1-27a)$$

式中的新坐标 q_{j_ρ} 称为**简正坐标**.它是个随时间变化的量.q_{j_ρ} 可以看作是位移矢量 $\boldsymbol{W}$ 在本征矢 $\boldsymbol{e}_{j_\rho}$ 上的投影.上式可重新写成为

$$\boldsymbol{W}=\sum_{j,\rho}\boldsymbol{e}_{j_\rho}q_{j_\rho} \qquad (7.1-27b)$$

取上式对时间的导数,得

$$\dot{\boldsymbol{W}}=\sum_{j,\rho}\boldsymbol{e}_{j_\rho}\dot{q}_{j_\rho}$$

这样,晶格振动的动能就可表为

$$T=\frac{1}{2}\dot{\boldsymbol{W}}\cdot\dot{\boldsymbol{W}}=\frac{1}{2}\sum_{j,\rho}\dot{q}_{j_\rho}^{2} \qquad (7.1-28)$$

由式(7.1－3)可将晶体势能写成

$$V=\frac{1}{2}\boldsymbol{u}\boldsymbol{\Phi}\boldsymbol{u}=\frac{1}{2}\boldsymbol{W}\boldsymbol{D}\boldsymbol{W} \qquad (7.1-29)$$

上式最后一步用了式(7.1－10)及(7.1－11).以式(7.1－27)代入式(7.1－17)及(7.1－29),分别得

$$\boldsymbol{D}\boldsymbol{W}=\sum_{j,\rho}\omega_{j}^{2}\boldsymbol{e}_{j_\rho}q_{j_\rho}$$

及

$$V=\frac{1}{2}\sum_{j,\rho}\omega_{j}^{2}q_{j_\rho}^{2} \qquad (7.1-30)$$

因此,振动晶格的哈密顿为

$$\hat{H}=\frac{1}{2}\sum_{j,\rho}[\dot{q}_{j_\rho}^{2}+\omega_{j}^{2}q_{j_\rho}^{2}] \qquad (7.1-31)$$

运动方程为

$$\ddot{q}_{j_\rho} + \omega_j^2 q_{j_\rho} = 0 \qquad (7.1-32)$$

其中 $j=1,2,\cdots;\rho=1,\cdots,l_j$. 上面的方程描述的是简谐运动，对应于频率为 ω_j 的振动，就存在一个简正坐标 $q_{j_\rho}(t)$，且

$$q_{j_\rho}(t) = q_{j_\rho}(0) \begin{cases} \sin \omega t \\ \cos \omega t \end{cases}$$

这样一个振动称为一个简正模. 当晶体激发了一个简正模时，由式(7.1-10)及(7.1-27)得到原子的振动位移为

$$u_\alpha \begin{pmatrix} l \\ k \end{pmatrix} = \frac{1}{\sqrt{m_k}} e_\alpha \left(\begin{matrix} l \\ k \end{matrix} \middle| j_\rho \right) q_{j_\rho}(0) \begin{cases} \sin \omega t \\ \cos \omega t \end{cases}$$

这表明晶体中的每个原子都以频率 ω_j 作简谐振动，原子振动位移的幅值由本征矢 e_{j_ρ} 的分量决定. 但是，一般情况下晶体不可能只激发一个简正模.，这时原子的任意位移就由各简正模的线性叠加来表述.

以晶体的对称操作作用于约化位移 $\boldsymbol{W}$ 上，其结果可用两种方式来表述：

$$P_{\{R|t\}} \boldsymbol{W} = \sum_{j,\rho} e_{j_\rho} P_{\{R|t\}} q_{j_\rho} \qquad (7.1-33)$$

即被转动的物理矢量用未转动的本征矢来表述，式中的 $P_{\{R|t\}} q_{j_\rho}$ 被定义为 $P_{\{R|t\}} \boldsymbol{W}$ 在本征矢 e_{j_ρ} 上的分量.

$$P_{\{R|t\}} \boldsymbol{w} = \sum_{j,\rho} [P_{\{R|t\}} e_{j_\rho}] q_{j_\rho} \qquad (7.1-34)$$

这是以被转动的本征矢 $P_{\{R|t\}} e_{j_\rho}$ 来表述 $P_{\{R|t\}} \boldsymbol{W}$，式中的 q_{j_ρ} 与式(7.1-27)中的相同.

由式(7.1-7)、(7.1-10)、(7.1-27)及式(7.1-25)得

$$P_{\{R|t\}}W_\alpha\begin{pmatrix}l\\k\end{pmatrix}=\sum_\beta R_{\alpha\beta}W_\beta\begin{pmatrix}L\\K\end{pmatrix}=\sum_\beta\sum_{j,\rho}R_{\alpha\beta}e_\beta\left(\begin{matrix}L\\K\end{matrix}\middle|j_\rho\right)q_{j_\rho}$$

$$=\sum_{j,\rho}P_{\{R|t\}}e_\alpha\left(\begin{matrix}l\\k\end{matrix}\middle|j_\rho\right)q_{j_\rho}\qquad(7.1-35)$$

这是式(7.1-34)的分量表达式. 以 $P_{\{R|t\}}$ 作用于式(7.1-27)的两边,得

$$P_{\{R|t\}}W_\alpha\begin{pmatrix}l\\k\end{pmatrix}=\sum_{j,\rho}e_\alpha\left(\begin{matrix}l\\k\end{matrix}\middle|j_\rho\right)P_{\{R|t\}}q_{j_\rho}$$

以 $e_\alpha\left(\begin{matrix}l\\k\end{matrix}\middle|j'_{\rho'}\right)$乘以上式后对 l、k、α 求和,利用本征矢的正交性以及式(7.1-35)、(7.1-25),得

$$\begin{aligned}P_{\{R|t\}}q_{j_\rho}&=\sum_{l,k,\alpha}e_\alpha\left(\begin{matrix}l\\k\end{matrix}\middle|j_\rho\right)P_{\{R|t\}}W_\alpha\begin{pmatrix}l\\k\end{pmatrix}\\&=\sum_{l,k,\alpha}\sum_{j',\rho'}e_\alpha\left(\begin{matrix}l\\k\end{matrix}\middle|j_\rho\right)P_{\{R|t\}}e_\alpha\left(\begin{matrix}l\\k\end{matrix}\middle|j'_{\rho'}\right)q_{j'_{\rho'}}\\&=\sum_{l,k,\alpha}\sum_{j',\rho'}\sum_\beta e_\alpha\left(\begin{matrix}l\\k\end{matrix}\middle|j_\rho\right)R_{\alpha\beta}e_\beta\left(\begin{matrix}L\\K\end{matrix}\middle|j'_{\rho'}\right)q_{j'_{\rho'}}\\&=\sum_{j',\rho'}\left[\sum_{l,k,\alpha,\beta}e_\alpha\left(\begin{matrix}l\\k\end{matrix}\middle|j_\rho\right)R_{\alpha\beta}e_\beta\left(\begin{matrix}L\\K\end{matrix}\middle|j'_{\rho'}\right)\right]q_{j'_{\rho'}}\\&=\sum_{j',\rho'}D^j(\{R\mid t\})_{\rho\rho'}\delta_{j,j'}q_{j'_{\rho'}}\end{aligned}\qquad(7.1-36)$$

上式最后一步是从式(7.1-24)与式(7.1-25)的比较中得到的. 将式(7.1-24)写成分量的形式,即

$$P_{\{R|t\}}e_\alpha\left(\begin{matrix}l\\k\end{matrix}\middle|j_\rho\right)=\sum_{\lambda=1}^{l_j}D^j(\{R\mid t\})_{\lambda\rho}e_\alpha\left(\begin{matrix}l\\k\end{matrix}\middle|j_\lambda\right)$$

上式左边以式(7.1-25)代入,并利用正交性关系式(7.1-18),上式可写成

$$\sum_{l,k,\alpha,\beta} e_\alpha\begin{pmatrix} l \\ k \end{pmatrix}\bigg|j_{\rho'}\bigg) R_{\alpha\beta} e_\beta \begin{pmatrix} L \\ K \end{pmatrix}\bigg|j_\rho\bigg) = \sum_{l,k,\alpha}\sum_{\lambda=1}^{l_j} e_\alpha\begin{pmatrix} l \\ k \end{pmatrix}\bigg|j_{\rho'}\bigg) D^j(\{R \mid t\})_{\lambda\rho} e_\alpha \begin{pmatrix} l \\ k \end{pmatrix}\bigg|j_\lambda\bigg)$$

$$= \sum_{\lambda=1}^{l_j} D^j(\{R \mid t\})_{\lambda\rho} \sum_{l,k,\alpha} e_\alpha\begin{pmatrix} l \\ k \end{pmatrix}\bigg|j_{\rho'}\bigg) e_\alpha \begin{pmatrix} l \\ k \end{pmatrix}\bigg|j_\lambda\bigg)$$

$$= \sum_{\lambda=1}^{l_j} D^j(\{R \mid t\})_{\lambda\rho} \delta_{\rho',\lambda} = D^j(\{R \mid t\})_{\rho'\rho}$$

这就是所要证明的关系式.将式(7.1－36)重新写出

$$P_{\{R|t\}} q_{j_\rho} = \sum_{\rho'} D^j(\{R \mid t\})_{\rho\rho'} q_{j_{\rho'}} \qquad (7.1-37)$$

式中 $\boldsymbol{D}^j(\{R|t\})$是晶体对称群 G 的不可约表示.上式表明,简正坐标 q_{j_ρ} 是依空间群 G 的不可约表示变换的,因此,其本征值 ω_j^2 的简并度是由群 G 的不可约表示的维数确定的.

§7.2 动力学矩阵及其本征矢[16]

要研究有 Ns 个原子的晶格振动问题,在简谐近似下,就是求解力矩阵 $\boldsymbol{D}$ 的本征值及本征矢的问题.力矩阵 $\boldsymbol{D}$ 是 $3Ns$ 维的,而 N 是个异常大的数字,所以,直接求解方程式(7.1－14)是个极难处理的问题.但利用晶格的平移对称性,可以使问题变得易于解决.

$\boldsymbol{D}(\boldsymbol{q})$的本征方程 式(7.1－5)表明,力常数具有平移不变性,因此,方程(7.1－9)在平移算符作用下不变.这就要求方程的解 $u_\alpha\begin{pmatrix} l \\ k \end{pmatrix}$依平移群的不可约表示变换,即

$$P_{\{E|\boldsymbol{R}_L\}} u_\alpha\begin{pmatrix} l \\ k \end{pmatrix} = e^{-i\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{R}_L} u_\alpha\begin{pmatrix} l \\ k \end{pmatrix}$$

式中 $\boldsymbol{q}$ 是布里渊区中可取的波矢.另一方面

$$P_{\{E|\boldsymbol{R}_L\}} u_\alpha\begin{pmatrix} l \\ k \end{pmatrix} = u_\alpha\begin{pmatrix} l-L \\ k \end{pmatrix}$$

令 $\boldsymbol{R}_l = 0$ 及 $\boldsymbol{R}_n = -\boldsymbol{R}_L$，从上面两式得到

$$u_\alpha\begin{pmatrix} n \\ k \end{pmatrix} = \mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{R}_n} u_\alpha\begin{pmatrix} 0 \\ k \end{pmatrix} \qquad (7.2-1)$$

上式表明，在不同原胞内同种原子的振动位移不是相互无关，而是按特定的相位 $\mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{R}_n}$ 变化的. 因此，我们可设方程(7.1－9)的特解为

$$u_\alpha\begin{pmatrix} l \\ k \end{pmatrix} = \frac{1}{\sqrt{m_k N}} \sum_{\boldsymbol{q}} W_\alpha(k \mid \boldsymbol{q}) \mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{R}_l} \qquad (7.2-2)$$

将此代入运动方程(7.1－9)后，根据式(7.1－6)将力常数表为

$$\Phi_{\alpha\beta}\begin{pmatrix} l\ l' \\ k\ k' \end{pmatrix} = \Phi_{\alpha\beta}\begin{pmatrix} \lambda \\ k\ k' \end{pmatrix}$$

其中 $\boldsymbol{R}_\lambda = \boldsymbol{R}_l - \boldsymbol{R}_{l'}$. 以 $\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\boldsymbol{q}'\cdot\boldsymbol{R}_l}$ 乘所得到的方程，再对 $\boldsymbol{R}_l$ 求和即得

$$\ddot{W}_\alpha(k \mid \boldsymbol{q}) + \sum_{k'\beta} D_{\alpha\beta}\begin{pmatrix} \boldsymbol{q} \\ k\ k' \end{pmatrix} W_\beta(k' \mid \boldsymbol{q}) = 0 \qquad (7.2-3)$$

式中

$$D_{\alpha\beta}\begin{pmatrix} \boldsymbol{q} \\ k\ k' \end{pmatrix} \equiv \frac{1}{\sqrt{m_k m_{k'}}} \sum_{\lambda} \Phi_{\alpha\beta}\begin{pmatrix} \lambda \\ k\ k' \end{pmatrix} \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{R}_\lambda} \qquad (7.2-4)$$

由这些矩阵元组成的矩阵 $\boldsymbol{D}(\boldsymbol{q})$ 是 $3s$ 维的，称为**动力学矩阵**. 由式(7.2－4)看出，这个矩阵是由力常数矩阵 $\boldsymbol{\Phi}$ 作傅利叶变换而得到的厄米矩阵，即

$$D_{\alpha\beta}\begin{pmatrix} \boldsymbol{q} \\ k\ k' \end{pmatrix} = D_{\beta\alpha}\begin{pmatrix} \boldsymbol{q} \\ k\ k' \end{pmatrix}^*$$

或

$$\boldsymbol{D}(\boldsymbol{q})=\boldsymbol{D}(\boldsymbol{q})^{\dagger}=\widetilde{\boldsymbol{D}(\boldsymbol{q})}^{*} \tag{7.2-5}$$

以

$$W_{\alpha}(k\mid\boldsymbol{q})=e_{\alpha}(k\mid\boldsymbol{q})\mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega(\boldsymbol{q})t} \tag{7.2-6}$$

代入方程(7.2－3),得

$$-\omega^{2}(\boldsymbol{q})e_{\alpha}(k\mid\boldsymbol{q})+\sum_{k',\beta}D_{\alpha\beta}\begin{pmatrix}\boldsymbol{q}\\ k\ k'\end{pmatrix}e_{\beta}(k'\mid\boldsymbol{q})=0 \tag{7.2-7}$$

上式是 $3s$ 个变量的耦合方程.本征值 ω^2 由久期方程

$$\left|D_{\alpha\beta}\begin{pmatrix}\boldsymbol{q}\\ k\ k'\end{pmatrix}-\omega^{2}\delta_{\alpha\beta}\delta_{kk'}\right|=0$$

决定.$\boldsymbol{D}(\boldsymbol{q})$是 $3s$ 维的矩阵,所以,对于固定的 $\boldsymbol{q}$,可得到 $3s$ 个实的$\omega^2(\boldsymbol{q}|j)$,$j=1,2,\cdots,3s$.每一个 $\omega^2(\boldsymbol{q}|j)$代入式(7.2－7)后,可得到 $3s$ 个分量$e_{\alpha}\left(k\,\middle|\,\begin{matrix}\boldsymbol{q}\\ j\end{matrix}\right)$,它们组成一个本征矢 $\boldsymbol{e}\begin{pmatrix}\boldsymbol{q}\\ j\end{pmatrix}$.可见,对于固定的 $\boldsymbol{q}$,存在 $3s$ 个振动模式,$\boldsymbol{q}$ 在布里渊区的可取值共有 N 个,所以,由 Ns 个原子组成的晶体共有 $3Ns$ 个振动模式.每个振动模式称为**简正振动模**或**格波**,$\boldsymbol{q}$ 是格波的波矢.格波(声子)的色散关系 $\omega(\boldsymbol{q}|j)\sim\boldsymbol{q}$ 称为**晶格振动谱**.

对于固定的 $\boldsymbol{q}$ 及j,方程(7.2－7)可写成

$$\sum_{k',\beta}D_{\alpha\beta}\begin{pmatrix}\boldsymbol{q}\\ k\ k'\end{pmatrix}e_{\beta}\left(k'\,\middle|\,\begin{matrix}\boldsymbol{q}\\ j\end{matrix}\right)=\omega^{2}(\boldsymbol{q}\mid j)e_{\alpha}\left(k\,\middle|\,\begin{matrix}\boldsymbol{q}\\ j\end{matrix}\right)$$

或写成矩阵的形式

$$\boldsymbol{D}(\boldsymbol{q})\boldsymbol{e}\begin{pmatrix}\boldsymbol{q}\\ j\end{pmatrix}=\omega^{2}(\boldsymbol{q}|j)\boldsymbol{e}\begin{pmatrix}\boldsymbol{q}\\ j\end{pmatrix} \tag{7.2-8}$$

如果本征值 $\omega^2(\boldsymbol{q}|j)$是 l_m 重简并的,则上式变成

$$\boldsymbol{D}(\boldsymbol{q})\boldsymbol{e}\begin{pmatrix}\boldsymbol{q}\\ j_{\lambda}\end{pmatrix}=\omega^{2}(\boldsymbol{q}|j)\boldsymbol{e}\begin{pmatrix}\boldsymbol{q}\\ j_{\lambda}\end{pmatrix} \tag{7.2-9}$$

其中 $\lambda=1,2,\cdots,l_m$，且

$$\sum_{j=1}^{f}\sum_{\lambda=1}^{l_m} = 3s$$

式中的每个本征矢 $\boldsymbol{e}\begin{pmatrix}\boldsymbol{q}\\ j_\lambda\end{pmatrix}$代表晶格振动的一个简正模式，表明在振动频率为 $\omega(\boldsymbol{q}|j)$的这种振动模式中各原子振动位移的方位.

由于动力学矩阵 $\boldsymbol{D}(\boldsymbol{q})$是厄米的，所以，其本征矢可选择为正交的，即

$$\sum_{k,\alpha} e_\alpha^*\left(k\left|\begin{matrix}\boldsymbol{q}\\ j_\lambda\end{matrix}\right.\right) e_\alpha\left(k\left|\begin{matrix}\boldsymbol{q}\\ j'_{\lambda'}\end{matrix}\right.\right) = \delta_{jj'}\delta_{\lambda\lambda'}$$

$$\sum_{j,\lambda} e_\beta^*\left(k'\left|\begin{matrix}\boldsymbol{q}\\ j_\lambda\end{matrix}\right.\right) e_\alpha\left(k\left|\begin{matrix}\boldsymbol{q}\\ j_\lambda\end{matrix}\right.\right) = \delta_{\alpha\beta}\delta_{kk'} \qquad (7.2-10)$$

利用本征矢的各个分量，我们构造一个 $3s\times 3s$ 维的矩阵 $\boldsymbol{E}(\boldsymbol{q})$

$$\boldsymbol{E}(\boldsymbol{q}) = \begin{bmatrix} e_1\left(1\left|\begin{matrix}\boldsymbol{q}\\ 1\end{matrix}\right.\right)\cdots e_1\left(1\left|\begin{matrix}\boldsymbol{q}\\ 3s\end{matrix}\right.\right) \\ e_2\left(1\left|\begin{matrix}\boldsymbol{q}\\ 1\end{matrix}\right.\right)\cdots e_2\left(1\left|\begin{matrix}\boldsymbol{q}\\ 3s\end{matrix}\right.\right) \\ \vdots \qquad\qquad \vdots \\ e_3\left(s\left|\begin{matrix}\boldsymbol{q}\\ 1\end{matrix}\right.\right)\cdots e_3\left(s\left|\begin{matrix}\boldsymbol{q}\\ 3s\end{matrix}\right.\right) \end{bmatrix}$$

矩阵 $\boldsymbol{E}(\boldsymbol{q})$是幺正的，即

$$\boldsymbol{E}(\boldsymbol{q})^{-1} = \boldsymbol{E}(\boldsymbol{q})^{\dagger} = \widetilde{\boldsymbol{E}(\boldsymbol{q})}^{*} \qquad (7.2-11)$$

由上式及式(7.2－9)、(7.2－10)，得

$$\boldsymbol{E}(\boldsymbol{q})^{-1}\boldsymbol{D}(\boldsymbol{q})\boldsymbol{E}(\boldsymbol{q}) = \boldsymbol{\Delta}(\boldsymbol{q}) \qquad (7.2-12)$$

其中

$$\boldsymbol{\Delta}(\boldsymbol{q})=\begin{bmatrix}\omega^2(\boldsymbol{q}|1) & 0 & 0 & \cdots \\ 0 & \omega^2(\boldsymbol{q}|1) & 0 & \cdots \\ \vdots & & \ddots & \\ 0 & 0 & \cdots & \omega^2(\boldsymbol{q}|j_m)\end{bmatrix} \tag{7.2-13}$$

在 $\boldsymbol{\Delta}(\boldsymbol{q})$中,本征值出现的次数与其简并度相同.

$\boldsymbol{D}(\boldsymbol{q})$及 $\boldsymbol{e}\begin{pmatrix}\boldsymbol{q}\\ j\end{pmatrix}$的变换性质 方程(7.2-8)的复的本征矢 $\boldsymbol{e}\begin{pmatrix}\boldsymbol{q}\\ j\end{pmatrix}$与方程(7.1-14)的实的本征矢 $\boldsymbol{e}_j$ 之间的关系为

$$e_\alpha\left(k\left|\begin{matrix}\boldsymbol{q}\\ j\end{matrix}\right.\right)=\frac{1}{\sqrt{N}}\sum_l \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{R}_l}e_\alpha\left(\begin{matrix}l\\ k\end{matrix}\right|j\left.\right) \tag{7.2-14}$$

上式的逆为

$$e_\alpha\left(\begin{matrix}l\\ k\end{matrix}\right|j\left.\right)=\frac{1}{\sqrt{N}}\sum_{\boldsymbol{q}} \mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{R}_l}e_\alpha\left(k\left|\begin{matrix}\boldsymbol{q}\\ j\end{matrix}\right.\right) \tag{7.2-15}$$

以平移算符 $P_{\{E|\boldsymbol{R}_{l'}\}}$作用于式(7.2-14),得

$$\begin{aligned}P_{\{E|\boldsymbol{R}_{l'}\}}e_\alpha\left(k\left|\begin{matrix}\boldsymbol{q}\\ j\end{matrix}\right.\right)&=\frac{1}{\sqrt{N}}\sum_l \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{R}_l}P_{\{E|\boldsymbol{R}_{l'}\}}e_\alpha\left(\begin{matrix}l\\ k\end{matrix}\right|j\left.\right)\\ &=\frac{1}{\sqrt{N}}\sum_l \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{R}_l}e_\alpha\left(\begin{matrix}l-l'\\ k\end{matrix}\right|j\left.\right)\\ &=\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{R}_{l'}}\frac{1}{\sqrt{N}}\sum_l \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\boldsymbol{q}\cdot(\boldsymbol{R}_l-\boldsymbol{R}_{l'})}e_\alpha\left(\begin{matrix}l-l'\\ k\end{matrix}\right|j\left.\right)\\ &=\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{R}_{l'}}e_\alpha\left(k\left|\begin{matrix}\boldsymbol{q}\\ j\end{matrix}\right.\right)\end{aligned} \tag{7.2-16}$$

上式表明 $e_\alpha\left(k\left|\begin{matrix}\boldsymbol{q}\\ j\end{matrix}\right.\right)$是波矢为 $\boldsymbol{q}$ 的布洛赫矢量.

由于

$$P_{\{E|\boldsymbol{R}_{l'}\}}P_{\{R|t\}}=P_{\{R|t\}}P_{\{E|R^{-1}\boldsymbol{R}_{l'}\}}$$

以上式两边分别作用于 $e_\alpha\left(k\middle|\begin{matrix}\boldsymbol{q}\\j\end{matrix}\right)$,并利用式(7.2-16),得

$$\begin{aligned}P_{\{E|\boldsymbol{R}_{l'}\}}P_{\{R|t\}}e_\alpha\left(k\middle|\begin{matrix}\boldsymbol{q}\\j\end{matrix}\right)&=P_{\{R|t\}}P_{\{E|R^{-1}\boldsymbol{R}_{l'}\}}e_\alpha\left(k\middle|\begin{matrix}\boldsymbol{q}\\j\end{matrix}\right)\\&=P_{\{R|t\}}\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\boldsymbol{q}\cdot R^{-1}\boldsymbol{R}_{l'}}e_\alpha\left(k\middle|\begin{matrix}\boldsymbol{q}\\j\end{matrix}\right)\\&=\mathrm{e}^{-\mathrm{i}R\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{R}_{l'}}P_{\{R|t\}}e_\alpha\left(k\middle|\begin{matrix}\boldsymbol{q}\\j\end{matrix}\right)\end{aligned}\qquad(7.2-17)$$

上式表明 $P_{\{R|t\}}e_\alpha\left(k\middle|\begin{matrix}\boldsymbol{q}\\j\end{matrix}\right)$是波矢为$R\boldsymbol{q}$ 的布洛赫矢量.

以算符 $P_{\{R|\boldsymbol{\tau}\}}$作用于式(7.2-14),得

$$\begin{aligned}P_{\{R|\boldsymbol{\tau}\}}e_\alpha\left(k\middle|\begin{matrix}\boldsymbol{q}\\j\end{matrix}\right)&=\frac{1}{\sqrt{N}}\sum_l\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{R}_l}P_{\{R|\boldsymbol{\tau}\}}e_\alpha\left(\begin{matrix}l\\k\end{matrix}\middle|j\right)\\&=\frac{1}{\sqrt{N}}\sum_l\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{R}_l}P_{\{R|\boldsymbol{\tau}\}}P_{\{E|-\boldsymbol{R}_l\}}e_\alpha\left(\begin{matrix}0\\k\end{matrix}\middle|j\right)\\&=\frac{1}{\sqrt{N}}\sum_l\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{R}_l}P_{\{E|-R\boldsymbol{R}_l\}}P_{\{R|\boldsymbol{\tau}\}}e_\alpha\left(\begin{matrix}0\\k\end{matrix}\middle|j\right)\end{aligned}\qquad(7.2-18)$$

根据式(7.1-25),有

$$P_{\{R|\boldsymbol{\tau}\}}e_\alpha\left(\begin{matrix}0\\k\end{matrix}\middle|j\right)=\sum_\beta R_{\alpha\beta}e_\beta\left(\begin{matrix}0\\K\end{matrix}\middle|j\right)\qquad(7.2-19)$$

其中 $\boldsymbol{r}_K=R^{-1}\boldsymbol{r}_k-\boldsymbol{R}^{-1}\boldsymbol{\tau}$,$K$ 与 k 是同类原子.以式(7.2-19)代入式(7.2-18)得

$$\begin{aligned}P_{\{R|\boldsymbol{\tau}\}}e_\alpha\left(k\middle|\begin{matrix}\boldsymbol{q}\\j\end{matrix}\right)&=\frac{1}{\sqrt{N}}\sum_l\sum_\beta\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{R}_l}P_{\{E|-R\boldsymbol{R}_l\}}R_{\alpha\beta}e_\beta\left(\begin{matrix}0\\K\end{matrix}\middle|j\right)\\&=\frac{1}{\sqrt{N}}\sum_l\sum_\beta\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{R}_l}R_{\alpha\beta}e_\beta\left(\begin{matrix}R_l\\K\end{matrix}\middle|j\right)\end{aligned}$$

$$= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{L} \sum_{\beta} \mathrm{e}^{-\mathrm{i}R\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{R}_L} R_{\alpha\beta} e_{\beta}\left(\begin{matrix} L \\ K \end{matrix}\middle| j\right)$$

$$= \sum_{\beta} R_{\alpha\beta} e_{\beta}\left(K \middle| \begin{matrix} R\boldsymbol{q} \\ j \end{matrix}\right) \tag{7.2-20}$$

以算符 $P_{\{R|\boldsymbol{\tau}\}}$作用于方程(7.2－9),得

$$P_{\{R|\boldsymbol{\tau}\}} \boldsymbol{D}(\boldsymbol{q}) P_{\{R|\boldsymbol{\tau}\}}^{-1} P_{\{R|\boldsymbol{\tau}\}} \boldsymbol{e}\left(\begin{matrix} \boldsymbol{q} \\ j_{\lambda} \end{matrix}\right) = \omega^2(\boldsymbol{q}|j) P_{\{R|\boldsymbol{\tau}\}} \boldsymbol{e}\left(\begin{matrix} \boldsymbol{q} \\ j \end{matrix}\right) \tag{7.2-21}$$

令

$$\boldsymbol{D}'(\boldsymbol{q}) \equiv P_{\{R|\boldsymbol{\tau}\}} \boldsymbol{D}(\boldsymbol{q}) P_{\{R|\boldsymbol{\tau}\}}^{-1} \tag{7.2-22}$$

将式(7.2－4)重新写成

$$D_{\alpha\beta}\left(\begin{matrix} \boldsymbol{q} \\ k\ k' \end{matrix}\right) = \sum_{\lambda} \frac{\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{R}_{\lambda}}}{\sqrt{m_k m_{k'}}} \Phi_{\alpha,\beta}\left(\begin{matrix} \lambda \\ k\ k' \end{matrix}\right)$$

$$= \frac{1}{\sqrt{m_k m_{k'}}} \sum_{\{E|-\boldsymbol{R}_{\lambda}\}} \boldsymbol{D}^{\boldsymbol{q}}(\{E|-\boldsymbol{R}_{\lambda}\})^{*} P_{\{E|-\boldsymbol{R}_{\lambda}\}} \Phi_{\alpha\beta}\left(\begin{matrix} 0 \\ k\ k' \end{matrix}\right)$$

$$= \frac{1}{\sqrt{m_k m_{k'}}} P^{\boldsymbol{q}} \Phi_{\alpha\beta}\left(\begin{matrix} 0 \\ k\ k' \end{matrix}\right) \tag{7.2-23}$$

其中

$$P_{\{E|-\boldsymbol{R}_{\lambda}\}} \Phi_{\alpha\beta}\left(\begin{matrix} 0 \\ k\ k' \end{matrix}\right) = \Phi_{\alpha\beta}\left(\begin{matrix} \lambda \\ k\ k' \end{matrix}\right)$$

$$P^{\boldsymbol{q}} = \sum_{\{E|-\boldsymbol{R}_{\lambda}\}} \boldsymbol{D}^{\boldsymbol{q}}(\{E|-\boldsymbol{R}_{\lambda}\})^{*} P_{\{E|-\boldsymbol{R}_{\lambda}\}} \tag{7.2-24}$$

$D^{\boldsymbol{q}}$是平移群 T 的不可约表示,故

$$\boldsymbol{D}^{\boldsymbol{q}}(\{E|-\boldsymbol{R}_{\lambda}\})^{*} = \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{R}_{\lambda}}$$

将式(7.2－23)用算符形式表出

$$\boldsymbol{D}(\boldsymbol{q}) = P^{\boldsymbol{q}} \boldsymbol{M}^{-\frac{1}{2}} \boldsymbol{\Phi}(0) \boldsymbol{M}^{-\frac{1}{2}} \tag{7.2-25}$$

矩阵 $\boldsymbol{M}^{-\frac{1}{2}}$由对角的质量矩阵 $\boldsymbol{M}$ 的元的平方根的倒数构成,$\boldsymbol{M}$ 的

矩阵元为

$$M_{\substack{ll'\\kk'\\\alpha\beta}} = m_k \delta_{l,l'} \delta_{k,k'} \delta_{\alpha,\beta}$$

将以上结果代入式(7.2－22),得

$$\boldsymbol{D}'(\boldsymbol{q}) = P_{\{R|\boldsymbol{\tau}\}} P^{\boldsymbol{q}} \boldsymbol{M}^{-\frac{1}{2}} \boldsymbol{\Phi}(0) \boldsymbol{M}^{-\frac{1}{2}} P^{-1}_{\{R|\boldsymbol{\tau}\}} \qquad (7.2-26)$$

上式中的算符 $P_{\{R|\boldsymbol{\tau}\}} P^{\boldsymbol{q}}$ 可由式(7.2－24)得

$$\begin{aligned} P_{\{R|\boldsymbol{\tau}\}} P^{\boldsymbol{q}} &= \sum_{\{E|-\boldsymbol{R}_\lambda\}} \boldsymbol{D}^{\boldsymbol{q}}(\{E|-\boldsymbol{R}_\lambda\})^* P_{\{R|\boldsymbol{\tau}\}} P_{\{E|-\boldsymbol{R}_\lambda\}} \\ &= \sum_{\{E|-\boldsymbol{R}_\lambda\}} \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{R}_\lambda} P_{\{E|-R\boldsymbol{R}_\lambda\}} P_{\{R|\boldsymbol{\tau}\}} \end{aligned}$$

令

$$R\boldsymbol{R}_\lambda = \boldsymbol{R}_N,$$

则

$$\boldsymbol{R}_\lambda = R^{-1} \boldsymbol{R}_N$$

于是,

$$\begin{aligned} P_{\{R|\boldsymbol{\tau}\}} P^{\boldsymbol{q}} &= \sum_{\{E|-\boldsymbol{R}_N\}} \mathrm{e}^{-\mathrm{i}R\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{R}_N} P_{\{E|-\boldsymbol{R}_N\}} P_{\{R|\boldsymbol{\tau}\}} \\ &= P^{R\boldsymbol{q}} P_{\{R|\boldsymbol{\tau}\}} \end{aligned} \qquad (7.2-27)$$

$$\boldsymbol{D}'(\boldsymbol{q}) = P^{R\boldsymbol{q}} P_{\{R|\boldsymbol{\tau}\}} \boldsymbol{M}^{-\frac{1}{2}} \boldsymbol{\Phi}(0) \boldsymbol{M}^{-\frac{1}{2}} P^{-1}_{\{R|\boldsymbol{\tau}\}}$$

由于 $P_{\{R|\boldsymbol{\tau}\}}$ 是晶体的对称操作,所以,表示晶体内原子间互作用力的矩阵 $\boldsymbol{\Phi}$ 在其变换下是不变的.所以,上式变成

$$\boldsymbol{D}'(\boldsymbol{q}) = \boldsymbol{D}(R\boldsymbol{q}) \qquad (7.2-28)$$

以此结果代回式(7.2－21),得

$$\boldsymbol{D}(R\boldsymbol{q}) P_{\{R|\boldsymbol{\tau}\}} \boldsymbol{e}\begin{pmatrix} \boldsymbol{q} \\ j_\lambda \end{pmatrix} = \omega^2(\boldsymbol{q}|j) P_{\{R|\boldsymbol{\tau}\}} \boldsymbol{e}\begin{pmatrix} \boldsymbol{q} \\ j_\lambda \end{pmatrix} \qquad (7.2-29)$$

其中 $P_{\{R|\boldsymbol{\tau}\}}\boldsymbol{e}\begin{pmatrix}\boldsymbol{q}\\ j_\lambda\end{pmatrix}$是波矢为 $R\boldsymbol{q}$ 的本征矢.另一方面,波矢为 $R\boldsymbol{q}$ 的动力学矩阵的本征方程应为

$$\boldsymbol{D}(R\boldsymbol{q})\boldsymbol{e}\begin{pmatrix}R\boldsymbol{q}\\ j_\lambda\end{pmatrix}=\omega^2(R\boldsymbol{q}\,|\,j)\boldsymbol{e}\begin{pmatrix}R\boldsymbol{q}\\ j_\lambda\end{pmatrix} \qquad (7.2-30)$$

比较式(7.2-29)和式(7.2-30),得

$$\omega^2(\boldsymbol{q}\,|\,j_\lambda)=\omega^2(R\boldsymbol{q}\,|\,j_\lambda) \qquad (7.2-31)$$

式中 $R\in G_0$,G_0 是空间群 G 的点群.由上式可知,晶格振动谱与电子能带(谱)一样,都具有 G_0 的对称性.在考虑了时间反演对称性后,同样得到

$$\omega^2(\boldsymbol{q}\,|\,j_\lambda)=\omega^2(-\boldsymbol{q}\,|\,j_\lambda)$$

这样,当我们求得 $\omega^2(\boldsymbol{q}\,|\,j_\lambda)$时,就可利用式(7.2-31)求得 $\omega^2(R\boldsymbol{q}\,|\,j_\lambda)$,从而减少数值计算量.

如果$\{R\,|\,\boldsymbol{\tau}\}\in G(\boldsymbol{q})$,则 $R\boldsymbol{q}$ 与 $\boldsymbol{q}$ 等价,于是,

$$P_{\{R|\boldsymbol{\tau}\}}\boldsymbol{D}(\boldsymbol{q})P^{-1}_{\{R|\boldsymbol{\tau}\}}=\boldsymbol{D}(\boldsymbol{q})$$

这时,式(7.2-21)就变成

$$\boldsymbol{D}(\boldsymbol{q})P_{\{R|\boldsymbol{\tau}\}}\boldsymbol{e}\begin{pmatrix}\boldsymbol{q}\\ j_\lambda\end{pmatrix}=\omega^2(\boldsymbol{q}\,|\,j)P_{\{R|\boldsymbol{\tau}\}}\boldsymbol{e}\begin{pmatrix}\boldsymbol{q}\\ j_\lambda\end{pmatrix} \qquad (7.2-32)$$

上式表明 $P_{\{R|\boldsymbol{\tau}\}}\boldsymbol{e}\begin{pmatrix}\boldsymbol{q}\\ j_\lambda\end{pmatrix}$是 $\boldsymbol{D}(\boldsymbol{q})$的本征值为 $\omega^2(\boldsymbol{q}\,|\,j)$的本征矢.因此,

$$P_{\{R|\boldsymbol{\tau}\}}\boldsymbol{e}\begin{pmatrix}\boldsymbol{q}\\ j_\lambda\end{pmatrix}=\sum_{\mu=1}^{l_m}D^{\boldsymbol{q}j}(\{R\,|\,\boldsymbol{\tau}\})_{\mu\lambda}\boldsymbol{e}\begin{pmatrix}\boldsymbol{q}\\ j_\mu\end{pmatrix} \qquad (7.2-33)$$

上式给出了简并的本征矢之间的关系,其中 $D^{\boldsymbol{q}j}$是波矢群 $G(\boldsymbol{q})$的

不可约表示.所以,$\boldsymbol{D}(\boldsymbol{q})$的本征矢依波矢群 $G(\boldsymbol{q})$的不可约表示变换.由于本征矢是布洛赫矢量,所以,以本征矢为基的 $G(\boldsymbol{q})$的不可约表示是关涉表示.

本征矢的确定 为了确定本征矢依波矢群 $G(\boldsymbol{q})$的哪些不可约表示变换,我们考虑$\{R|\boldsymbol{\tau}\}\in G(\boldsymbol{q})$时的式(7.2-20).式中

$$e_\beta\left(K\left|\begin{matrix}R\boldsymbol{q}\\ j\end{matrix}\right.\right)=e_\beta\left(K\left|\begin{matrix}\boldsymbol{q}\\ j\end{matrix}\right.\right),$$

其中

$$\boldsymbol{r}_K=R^{-1}\boldsymbol{r}_k-R^{-1}\boldsymbol{\tau}=\boldsymbol{R}_N+\boldsymbol{r}_{k''}\qquad(7.2-34)$$

式中 $\boldsymbol{R}_N$ 可为零. $\boldsymbol{r}_{k''}$是原胞内 k''类原子的位矢,k''与 k 是同类原子.

$$\begin{aligned}e_\beta\left(K\left|\begin{matrix}\boldsymbol{q}\\ j\end{matrix}\right.\right)&=e_\beta\left(\boldsymbol{R}_N+\boldsymbol{r}_{k''}\left|\begin{matrix}\boldsymbol{q}\\ j\end{matrix}\right.\right)=P_{\{E|-\boldsymbol{R}_N\}}e_\beta\left(k''\left|\begin{matrix}\boldsymbol{q}\\ j\end{matrix}\right.\right)\\&=\boldsymbol{D}^{\boldsymbol{q}}(\{E|-\boldsymbol{R}_N\})e_\beta\left(k''\left|\begin{matrix}\boldsymbol{q}\\ j\end{matrix}\right.\right)\end{aligned}\qquad(7.2-35)$$

上式最后一步应用了式(7.2-14).利用上面的结果,式(7.2-20)就可写成

$$P_{\{R|\boldsymbol{\tau}\}}e_\alpha\left(k\left|\begin{matrix}\boldsymbol{q}\\ j\end{matrix}\right.\right)=\sum_\beta R_{\alpha\beta}\boldsymbol{D}^{\boldsymbol{q}}(\{E|-\boldsymbol{R}_N\})e_\beta\left(k''\left|\begin{matrix}\boldsymbol{q}\\ j\end{matrix}\right.\right)$$

(7.2-36)

上式给出了同一个本征矢 $\boldsymbol{e}\begin{pmatrix}\boldsymbol{q}\\ j\end{pmatrix}$的各个不同分量之间的一般关系.对于同一个 j,这些分量共有 $3s$ 个,即 $e_\alpha\left(k\left|\begin{matrix}\boldsymbol{q}\\ j\end{matrix}\right.\right)$,$\alpha=1,2,3$;$k=1,2,\cdots,s$.将上式写成矩阵的形式,即

$$P_{\{R|\boldsymbol{\tau}\}}\boldsymbol{e}\begin{pmatrix}\boldsymbol{q}\\ j\end{pmatrix}=\boldsymbol{D}^{\boldsymbol{q}e}(\{R|\boldsymbol{\tau}\})\boldsymbol{e}\begin{pmatrix}\boldsymbol{q}\\ j\end{pmatrix}\qquad(7.2-37)$$

其中$\{R|\boldsymbol{\tau}\}$是 $G(\boldsymbol{q})$的任意元，因此，D^{qe}是波矢群 $G(\boldsymbol{q})$的一个表示，其矩阵元可由式(7.2－36)给出，

$$D^{qe}(\{R|\boldsymbol{\tau}\})_{\alpha k,\beta k'}=R_{\alpha\beta}D^{q}(\{E|-\boldsymbol{R}_N\})\delta_{k''k'}\quad(7.2-38)$$

其中

$$\delta_{k''k'}=\begin{cases}1 & \text{当 } \boldsymbol{r}_{k'} \text{ 满足式(7.2－34)时，}\\ 0 & \text{其它情况.}\end{cases}$$

由此看出，D^{qe}是由转动矩阵 R 及置换矩阵 $\boldsymbol{P}$ 直积而成的，置换矩阵 $\boldsymbol{P}$ 的矩阵元为

$$P_{k'k}=\boldsymbol{D}^{q}(\{E|-\boldsymbol{R}_N\})\delta_{k''k'}\qquad(7.2-39)$$

其中 $\boldsymbol{R}_N$ 由式(7.2－34)给出.于是，

$$(D^{qe}(\{R|\boldsymbol{\tau}\}))_{\alpha k,\beta k'}=R_{\alpha\beta}P_{kk'}\qquad(7.2-40)$$

由式(7.2－38)很容易得到 D^{qe}的特征标，

$$\begin{aligned}\chi^{qe}(\{R|\boldsymbol{\tau}\}) &= \sum_{\alpha,k}D^{qe}(\{R|\boldsymbol{\tau}\})_{\alpha k,\alpha k}=\sum_{k}\sum_{\alpha}R_{\alpha\alpha}\mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{R}_N}\delta_{kk'}\\ &= \sum_{k}\pm(1+2\cos\theta)\mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{R}_N}\delta_{kk'}\qquad(7.2-41)\end{aligned}$$

式中 θ 代表转动 R 的转角，正负号则分别相应于正当转动与非正当转动，$\boldsymbol{R}_N$ 由式(7.2－34)给出.

以式(7.2－37)代入式(7.2－32)，得

$$\begin{aligned}\boldsymbol{D}(\boldsymbol{q})\boldsymbol{D}^{qe}(\{R|\boldsymbol{\tau}\})\boldsymbol{e}\begin{pmatrix}\boldsymbol{q}\\ j_\lambda\end{pmatrix} &= \omega^2(\boldsymbol{q}|j)\boldsymbol{D}^{qe}(\{R|\boldsymbol{\tau}\})\boldsymbol{e}\begin{pmatrix}\boldsymbol{q}\\ j_\lambda\end{pmatrix}\\ &= \boldsymbol{D}^{qe}(\{R|\boldsymbol{\tau}\})\boldsymbol{D}(\boldsymbol{q})\boldsymbol{e}\begin{pmatrix}\boldsymbol{q}\\ j_\lambda\end{pmatrix}\end{aligned}$$

上式最后一步利用了式(7.2－9).由上式得到

$$\boldsymbol{D}(\boldsymbol{q})\boldsymbol{D}^{qe}(\{R|\boldsymbol{\tau}\})=\boldsymbol{D}^{qe}(\{R|\boldsymbol{\tau}\})\boldsymbol{D}(\boldsymbol{q})$$

上式对任意的$\{R|\boldsymbol{\tau}\}\in G(\boldsymbol{q})$成立，所以，可改写成

$$\boldsymbol{D}(\boldsymbol{q})D^{qe}=D^{qe}\boldsymbol{D}(\boldsymbol{q}) \qquad (7.2-42)$$

以式(7.2－11)给出的矩阵 $\boldsymbol{E}(\boldsymbol{q})$对上式进行变换，考虑到式(7.2－12)后，得

$$\begin{aligned}&\boldsymbol{\Delta}(\boldsymbol{q})E(\boldsymbol{q})^{-1}D^{qe}E(\boldsymbol{q})\\&\quad=E(\boldsymbol{q})^{-1}D^{qe}E(\boldsymbol{q})\boldsymbol{\Delta}(\boldsymbol{q})\end{aligned} \qquad (7.2-43a)$$

令

$$E(\boldsymbol{q})^{-1}D^{qe}E(\boldsymbol{q})\equiv\overline{D^{qe}}$$

上式变成

$$\boldsymbol{\Delta}(\boldsymbol{q})\overline{D^{qe}}=\overline{D^{qe}}\boldsymbol{\Delta}(\boldsymbol{q}) \qquad (7.2-43b)$$

其中 $\boldsymbol{\Delta}(\boldsymbol{q})$由式(7.2－13)给出．考虑到 $\omega^2(\boldsymbol{q}|j)$的简并性，可将$\boldsymbol{\Delta}(\boldsymbol{q})$重新写成

$$\boldsymbol{\Delta}(\boldsymbol{q})=\begin{bmatrix}\omega^2(\boldsymbol{q}|1)\boldsymbol{I}_{01} & 0 & \cdots & & \\ 0 & \omega^2(\boldsymbol{q}|2)\boldsymbol{I}_{02} & \cdots & & \\ & & \ddots & & \\ \vdots & & & \omega^2(\boldsymbol{q}|j)\boldsymbol{I}_{0j} & \cdots \\ & & & \ddots & \end{bmatrix} \qquad (7.2-44)$$

式中 $\boldsymbol{I}_{0j}$是l_j维的单位矩阵，l_j是$\omega^2(\boldsymbol{q}|j)$的简并度．由于每一个元$\{R|\boldsymbol{\tau}\}$的表示矩阵$\overline{\boldsymbol{D}^{qe}}(\{R|\boldsymbol{\tau}\})$都与同一个块对角的矩阵$\boldsymbol{\Delta}(\boldsymbol{q})$对易，所以，每一个$\overline{\boldsymbol{D}^{qe}}(\{R|\boldsymbol{\tau}\})$都有形如式(7.2－44)的$\boldsymbol{\Delta}(\boldsymbol{q})$的块对角形式，即

$$\overline{\boldsymbol{D}^{qe}}=\begin{bmatrix}\boldsymbol{D}^{q1} & 0 & \cdots & & \\ 0 & \boldsymbol{D}^{q2} & \cdots & & \\ & & \ddots & & \\ \vdots & & & \boldsymbol{D}^{qj} & \cdots \\ & & & \ddots & \end{bmatrix} \qquad (7.2-45)$$

式中每一个子矩阵 $\boldsymbol{D}^{q1},\boldsymbol{D}^{q2},\cdots\boldsymbol{D}^{qj},\cdots$,都是非零的矩阵,分别为 $l_1\times l_1,l_2\times l_2,\cdots,l_j\times l_j,\cdots$ 的矩阵,它们分别对应于本征值 $\omega^2(\boldsymbol{q}|1),\omega^2(\boldsymbol{q}|2),\cdots,\omega^2(\boldsymbol{q}|j)\cdots$. 由式(7.2-43)知

$$\omega^2(\boldsymbol{q}\,|\,j)\boldsymbol{I}_{0j}\boldsymbol{D}^{qj}=\boldsymbol{D}^{qj}\omega^2(\boldsymbol{q}\,|\,j)\boldsymbol{I}_{0j}$$

即 $\boldsymbol{D}^{qj}$ 与单位矩阵的常数倍对易,根据舒尔引理,D^{qj} 是不可约表示. 因此,D^{qj} 是相应于本征值为 $\omega^2(\boldsymbol{q}\,|\,j)$ 的波矢群 $G(\boldsymbol{q})$ 的不可约表示,也就是(7.2-33)式中以本征矢 $\left\{e\begin{pmatrix}\boldsymbol{q}\\ j_\lambda\end{pmatrix}\right\}$ 为基矢的那个不可约表示.

综上所述,对于一定的波矢 $\boldsymbol{q}$,通过约化波矢群 $G(\boldsymbol{q})$ 的表示 D^{qe},即可确定 $\boldsymbol{D}(\boldsymbol{q})$ 的本征矢 $e\begin{pmatrix}\boldsymbol{q}\\ j\end{pmatrix}$ 分属哪个不可约表示 D^{qj}. D^{qe} 的特征标已由式(7.2-41)给出,D^{qj} 的特征标是已知的,所以,D^{qe} 的约化是很容易的.

为了求出依波矢群 $G(\boldsymbol{q})$ 的不可约表示 D^{qj} 变换的本征矢,我们给每个原子建立一个直角坐标系,各坐标系相应的轴互相平行. 每个原子都引入三个沿坐标轴的单位幅值的位移 $\xi_\alpha\begin{pmatrix}l\\ k\end{pmatrix}$, $\alpha=1,2,3$; $l=1,\cdots,N$; $k=1,2,\cdots,s$. 以投影算符 P^{qj} 作用于 $\xi_\alpha\begin{pmatrix}l\\ k\end{pmatrix}$,求得依不可约表示变换的各原子位移的线性组合,这就是本征矢.

由特征标投影算符的定义式(2.7-11)知,不可约表示 D^{qj} 的投影算符为

$$P^{qj}=\frac{1}{Ng_0(\boldsymbol{q})}\sum_{\{R|\boldsymbol{t}\}}\chi^{qj}(\{R\,|\,\boldsymbol{t}\})^*P_{\{R|\boldsymbol{t}\}}\qquad(7.2-46)$$

式中 $\{R\,|\,\boldsymbol{t}\}\in G(\boldsymbol{q})$, $\boldsymbol{t}=\boldsymbol{R}_N+\tau$. $g_0(\boldsymbol{q})$ 是波矢点群 $G_0(\boldsymbol{q})$ 的阶,$Ng_0(\boldsymbol{q})$ 是波矢群 $G(\boldsymbol{q})$ 的阶.

$$P^{qj}\xi_\alpha\begin{pmatrix} l \\ k \end{pmatrix} = e_\alpha\left(k \middle| \begin{matrix} q \\ j \end{matrix}\right) \qquad (7.2-47)$$

这就是本征矢 $e\begin{pmatrix} q \\ j \end{pmatrix}$的 αk 分量. 式(7.2－46)中

$$\begin{aligned}\chi^{qj}(\{R \mid t\})^* &= \sum_\mu D^{qj}(\{R \mid t\})^*_{\mu\mu} = \sum_\mu D^{qj}(\{E \mid R_N\}\{R \mid \tau\})^*_{\mu\mu} \\ &= \sum_\mu \sum_\nu D^{qj}(\{E \mid R_N\})^*_{\mu\nu} D^{qj}(\{R \mid \tau\})^*_{\nu\mu}\end{aligned}$$

由于 D^{qj}是 $G(q)$的不可约关涉表示，所以，

$$D^{qj}(\{E \mid R_N\})^*_{\mu\nu} = e^{iq\cdot R_N} D^{qj}(\{E \mid 0\})^*_{\mu\nu} = e^{iq\cdot R_N}\delta_{\mu,\nu}$$

代入上式后得

$$\begin{aligned}\chi^{qj}(\{R \mid t\})^* &= e^{iq\cdot R_N}\sum_\mu \sum_\nu \delta_{\mu,\nu} D^{qj}(\{R \mid \tau\})^*_{\nu\mu} \\ &= e^{iq\cdot R_N}\chi^{qj}(\{R \mid \tau\})^* \end{aligned} \qquad (7.2-48)$$

$$P_{\{R \mid t\}}\xi_\alpha\begin{pmatrix} l \\ k \end{pmatrix} = \sum_\beta R_{\alpha\beta}\xi_\beta\begin{pmatrix} L \\ K \end{pmatrix} \qquad (7.2-49)$$

其中 $R_L + r_K$ 满足(7.1－7b)式，即

$$R_L = R^{-1}(R_l - R_N), \quad r_K = R_M + r_{k'}$$

由上式得

$$R_N = R_l - RR_L$$

以式(7.2－48)代入式(7.2－46)后，再代入式(7.2－47)，并考虑到式(7.2－49)，得

$$e_\alpha\left(k \middle| \begin{matrix} q \\ j \end{matrix}\right) = \frac{1}{Ng_0(q)}\sum_{\{R \mid \tau\}}\sum_{R_N}\sum_\beta e^{iq\cdot R_N}\chi^{qj}(\{R \mid \tau\}^* R_{\alpha\beta}\xi_\beta\begin{pmatrix} L \\ K \end{pmatrix}$$

由于

$$\xi_\beta\begin{pmatrix} L \\ K \end{pmatrix} = \xi_\beta\begin{pmatrix} L + M \\ k' \end{pmatrix} = \xi_\beta\begin{pmatrix} l' \\ k' \end{pmatrix}$$

其中 $\boldsymbol{R}_{l'}=\boldsymbol{R}_L+\boldsymbol{R}_M$. 于是,

$$
\begin{aligned}
e_\alpha\left(k\left|\begin{matrix}\boldsymbol{q}\\ j\end{matrix}\right.\right) &= \frac{1}{Ng_0(\boldsymbol{q})}\sum_{\{R|\boldsymbol{\tau}\}}\sum_{\boldsymbol{R}_L}\sum_{\beta}\mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{q}\cdot(\boldsymbol{R}_l-R\boldsymbol{R}_L)}\chi^{\boldsymbol{q}j}(\{R\mid\boldsymbol{\tau}\})^* R_{\alpha\beta}\,\xi_\beta\begin{pmatrix}L\\ K\end{pmatrix}\\
&= \frac{1}{Ng_0(\boldsymbol{q})}\sum_{\{R|\boldsymbol{\tau}\}}\sum_{\boldsymbol{R}_L}\sum_{\beta}\mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{R}_l}\mathrm{e}^{-\mathrm{i}R^{-1}\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{R}_L}\chi^{\boldsymbol{q}j}(\{R\mid\boldsymbol{\tau}\})^*\\
&\qquad\cdot R_{\alpha\beta}\,\xi_\beta\begin{pmatrix}L+M\\ k'\end{pmatrix}\\
&= \frac{\mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{R}_l}}{Ng_0(\boldsymbol{q})}\sum_{\{R|\boldsymbol{\tau}\}}\sum_{\boldsymbol{R}_{l'}}\sum_{\beta}\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{R}_{l'}}\mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{R}_M}\chi^{\boldsymbol{q}j}(\{R\mid\boldsymbol{\tau}\})^* R_{\alpha\beta}\,\xi_\beta\begin{pmatrix}l'\\ k'\end{pmatrix}\\
&= \frac{\mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{R}_l}}{Ng_0(\boldsymbol{q})}\sum_{\{R|\boldsymbol{\tau}\}}\sum_{\beta}\mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{R}_M}\chi^{\boldsymbol{q}j}(\{R\mid\boldsymbol{\tau}\})^* R_{\alpha\beta}\sum_{\boldsymbol{R}_{l'}}\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{R}_{l'}}\xi_\beta\begin{pmatrix}l'\\ k'\end{pmatrix}
\end{aligned}
\tag{7.2-50}
$$

令

$$
\xi_\beta(k'\boldsymbol{q}) = \sum_{\boldsymbol{R}_{l'}}\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{R}_{l'}}\xi_\beta\begin{pmatrix}l'\\ k'\end{pmatrix}
\tag{7.2-51}
$$

式(7.2－50)可化成

$$
\begin{aligned}
e_\alpha\left(k\left|\begin{matrix}\boldsymbol{q}\\ j\end{matrix}\right.\right) &= \frac{\mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{R}_l}}{Ng_0(\boldsymbol{q})}\sum_{\{R|\boldsymbol{\tau}\}}\chi^{\boldsymbol{q}j}(\{R\mid\boldsymbol{\tau}\})^*\,\mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{R}_M}\sum_{\beta}R_{\alpha\beta}\,\xi_\beta(k'\boldsymbol{q})\\
&= \frac{1}{Ng_0(\boldsymbol{q})}\sum_{\{R|\boldsymbol{\tau}\}}\chi^{\boldsymbol{q}j}(\{R\mid\boldsymbol{\tau}\})^* P_{\{R|\boldsymbol{\tau}\}}\,\xi_\alpha(k\boldsymbol{q})
\end{aligned}
\tag{7.2-52}
$$

在上式中,由于因子 $\mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{R}_l}$对结果的对称性没有什么影响,故可将其略去,式中的求和只取 $G(\boldsymbol{q})$对平移群的陪集代表元. 上式最后一步用了下面的关系式,

$$
P_{\{R|\boldsymbol{\tau}\}}\,\xi_\alpha(k\boldsymbol{q}) = \mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{R}_M}\sum_{\beta}R_{\alpha\beta}\,\xi_\beta(k'\boldsymbol{q})
\tag{7.2-53}
$$

这个式子可以这样来证明:

取式(7.2－49)中的平移矢量 $\boldsymbol{t}=\boldsymbol{\tau}$,式的两边同乘以 $\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{R}_l}$ 后对所有格矢 $\boldsymbol{R}_l$ 求和,于是,式(7.2－49)的左边为

$$\sum_{\boldsymbol{R}_l} P_{\{R|\boldsymbol{\tau}\}} \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{R}_l} \boldsymbol{\xi}_\alpha \begin{pmatrix} l \\ k \end{pmatrix} = P_{\{R|\boldsymbol{\tau}\}} \boldsymbol{\xi}_\alpha(k\boldsymbol{q}) \qquad (7.2-54)$$

右边为

$$\sum_{\boldsymbol{R}_l} \sum_{\beta} R_{\alpha\beta} \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{R}_l} \boldsymbol{\xi}_\beta \begin{pmatrix} L \\ K \end{pmatrix}$$

式中 $\boldsymbol{R}_L = R^{-1}\boldsymbol{R}_l, \boldsymbol{r}_K = \boldsymbol{R}_M + \boldsymbol{r}'$.

令

$$\boldsymbol{R}_L + \boldsymbol{R}_M = \boldsymbol{R}_{l''}$$

上式就成为

$$\sum_{\boldsymbol{R}_L} \sum_{\beta} R_{\alpha\beta} \mathrm{e}^{-\mathrm{i}R\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{R}_L} \boldsymbol{\xi}_\beta \begin{pmatrix} L+M \\ k' \end{pmatrix} = \sum_{\boldsymbol{R}_{l''}} \sum_{\beta} R_{\alpha\beta} \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{R}_{l''}} \mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{R}_M} \boldsymbol{\xi}_\beta \begin{pmatrix} l'' \\ k' \end{pmatrix}$$

$$= \mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{R}_M} \sum_{\beta} R_{\alpha\beta} \sum_{\boldsymbol{R}_{l''}} \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{R}_{l''}} \boldsymbol{\xi}_\beta \begin{pmatrix} l'' \\ k' \end{pmatrix} = \mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{R}_M} \sum_{\beta} R_{\alpha\beta} \boldsymbol{\xi}_\beta(k'\boldsymbol{q})$$

$$(7.2-55)$$

这样，

$$P_{\{R|\boldsymbol{\tau}\}} \boldsymbol{\xi}_\alpha(k\boldsymbol{q}) = \mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{R}_M} \sum_{\beta} R_{\alpha\beta} \boldsymbol{\xi}_\beta(k'\boldsymbol{q})$$

式(7.2－53)得证.

利用式(7.2－52)就可以不必解动力学方程，仅由晶体的对称性来确定振动的模式. 例如，对于金刚石结构的晶体，在 Γ 点处，依 Γ_{15} 变换的三个本征矢为

$$\boldsymbol{\xi}_\alpha(1,\Gamma) + \boldsymbol{\xi}_\alpha(2,\Gamma), \quad \alpha = x, y, z$$

上式表明，在同一个原胞内的两个原子的振动位移方向一致，所以，是声学波. 在 Γ 点的声学模频率为零，即 $\omega(\Gamma_{15}) = 0$. 依 $\Gamma_{25'}$

变换的三个本征矢为

$$\boldsymbol{\xi}_\alpha(1,\Gamma)-\boldsymbol{\xi}_\alpha(2,\Gamma),\quad \alpha=x,y,z$$

即同一原胞中的两个原子的振动位移反向,所以,这是光学模.

同样可以得到在布里渊区的 $X_1=\frac{2\pi}{a}(1,0,0)$及 $L_1=\frac{\pi}{a}(1,1,1)$的简正振动模的本征矢.如属 $X^{(1)}$的是纵向振动模,且在 X 点光学模和声学模简并在一起;依 $X^{(3)}$变换的本征矢,分别为 $\boldsymbol{\xi}_y(1,X_1)+\boldsymbol{\xi}_z(2,X_1)$及 $\boldsymbol{\xi}_z(1,X_1)+\boldsymbol{\xi}_y(2,X_1)$,是二度简并的横向声学模;依 $X^{(4)}$变换的两个本征矢为 $\boldsymbol{\xi}_y(1,X_1)-\boldsymbol{\xi}_z(2,X_1)$及 $\boldsymbol{\xi}_z(1,X_1)-\boldsymbol{\xi}_y(2,X_1)$,这是二度简并的横向光学模.属 $L^{(3)-}$的是二度简并的横向光学模;属 $L^{(3)+}$的是横向声学模;属 $L^{(1)+}$的是纵向声学模;属 $L^{(2)-}$的是纵向光学模(对于锗及硅则为 $L^{(1)+}$是纵向光学模,$L^{(2)-}$是纵向声学模).如何得出上述结论的详细过程,可参看有关资料[16][22].

复简正坐标 我们引入一套复简正坐标集 $Q\begin{pmatrix}\boldsymbol{q}\\ j\end{pmatrix}$,将式(7.2-2)中的 $W_\alpha(k\,|\,\boldsymbol{q})$表示为

$$W_\alpha(k\mid\boldsymbol{q})=\sum_{j=1}^{3s}e_\alpha\left(k\,\middle|\,\begin{matrix}\boldsymbol{q}\\ j\end{matrix}\right)Q\begin{pmatrix}\boldsymbol{q}\\ j\end{pmatrix}\qquad(7.2-56)$$

其逆为

$$Q\begin{pmatrix}\boldsymbol{q}\\ j\end{pmatrix}=\sum_{k,\alpha}e_\alpha^*\left(k\,\middle|\,\begin{matrix}\boldsymbol{q}\\ j\end{matrix}\right)W_\alpha(k\mid\boldsymbol{q})\qquad(7.2-57)$$

为了得到以 $Q\begin{pmatrix}\boldsymbol{q}\\ j\end{pmatrix}$为变量的运动方程,首先要得到以$Q\begin{pmatrix}\boldsymbol{q}\\ j\end{pmatrix}$为变量的晶体的哈密顿量.为此以式(7.2-56)代入式(7.2-2)后,再代入式(7.1-3),以求得 V 的表达式

$$V=\frac{1}{2}\sum_{\substack{l,k,\alpha\\l',k',\beta}}\sum_{q,q'}\sum_{j,j'}\frac{1}{N\sqrt{m_k m_{k'}}}e_\alpha\left(k\left|\begin{matrix}\boldsymbol{q}\\j\end{matrix}\right.\right)Q\begin{pmatrix}\boldsymbol{q}\\j\end{pmatrix}\cdot$$

$$\Phi_{\alpha\beta}\begin{pmatrix}l\ l'\\k\ k'\end{pmatrix}e_\beta\left(k'\left|\begin{matrix}\boldsymbol{q}'\\j'\end{matrix}\right.\right)Q\begin{pmatrix}\boldsymbol{q}'\\j'\end{pmatrix}\mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{R}_l}\mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{R}_{l'}}$$

令 $\boldsymbol{R}_\lambda=\boldsymbol{R}_l-\boldsymbol{R}_{l'}$,并利用式(7.2-4)及

$$\sum_{\boldsymbol{R}_l}\mathrm{e}^{\mathrm{i}(\boldsymbol{q}-\boldsymbol{q}')\cdot\boldsymbol{R}_l}=N\delta_{\boldsymbol{q}\boldsymbol{q}'}$$

得到

$$V=\frac{1}{2}\sum_{\substack{k,\alpha\\k',\beta}}\sum_{\boldsymbol{q}}\sum_{j,j'}D_{\alpha\beta}\begin{pmatrix}\lambda\\k\ k'\end{pmatrix}e_\alpha\left(k\left|\begin{matrix}-\boldsymbol{q}\\j\end{matrix}\right.\right)Q\begin{pmatrix}-\boldsymbol{q}\\j\end{pmatrix}e_\beta\left(k'\left|\begin{matrix}\boldsymbol{q}\\j'\end{matrix}\right.\right)Q\begin{pmatrix}\boldsymbol{q}\\j'\end{pmatrix}$$

利用式(7.2-8),上式变成

$$V=\frac{1}{2}\sum_{k,\alpha}\sum_{\boldsymbol{q}}\sum_{j,j'}\omega^2(\boldsymbol{q}\mid j)e_\alpha\left(k\left|\begin{matrix}\boldsymbol{q}\\j'\end{matrix}\right.\right)e\left(k\left|\begin{matrix}-\boldsymbol{q}\\j\end{matrix}\right.\right)Q\begin{pmatrix}-\boldsymbol{q}\\j\end{pmatrix}Q\begin{pmatrix}\boldsymbol{q}\\j'\end{pmatrix}$$

利用式(7.2-10)的正交性关系,上式变成

$$\begin{aligned}V&=\frac{1}{2}\sum_{\boldsymbol{q}}\sum_{j,j'}\omega^2(\boldsymbol{q}\mid j)\delta_{j,j'}Q\begin{pmatrix}\boldsymbol{q}\\j\end{pmatrix}^*Q\begin{pmatrix}\boldsymbol{q}\\j'\end{pmatrix}\\&=\frac{1}{2}\sum_{\boldsymbol{q}}\sum_{j}\omega^2(\boldsymbol{q}\mid j)Q\begin{pmatrix}\boldsymbol{q}\\j\end{pmatrix}^*Q\begin{pmatrix}\boldsymbol{q}\\j\end{pmatrix}\end{aligned}\qquad(7.2-58)$$

式(7.2-56)对时间求导,得

$$\dot{W}_\alpha(k\mid\boldsymbol{q})=\sum_{j=1}^{3s}e_\alpha\left(k\left|\begin{matrix}\boldsymbol{q}\\j\end{matrix}\right.\right)\dot{Q}\begin{pmatrix}\boldsymbol{q}\\j\end{pmatrix}\qquad(7.2-59)$$

以此代入动能的表达式

$$T=\frac{1}{2}\sum_{k,\alpha}\sum_{\boldsymbol{q}}\dot{W}_\alpha(k\mid\boldsymbol{q})^*\ \dot{W}_\alpha(k\mid\boldsymbol{q})$$

$$= \frac{1}{2}\sum_{q}\sum_{j}\dot{Q}\begin{pmatrix}\boldsymbol{q}\\ j\end{pmatrix}^{*}\dot{Q}\begin{pmatrix}\boldsymbol{q}\\ j\end{pmatrix} \tag{7.2-60}$$

于是,哈密顿量为

$$H = T + V = \frac{1}{2}\sum_{q,j}\left\{\dot{Q}\begin{pmatrix}\boldsymbol{q}\\ j\end{pmatrix}^{*}\dot{Q}\begin{pmatrix}\boldsymbol{q}\\ j\end{pmatrix} + \omega^2(\boldsymbol{q}\mid j)\cdot Q\begin{pmatrix}\boldsymbol{q}\\ j\end{pmatrix}^{*}Q\begin{pmatrix}\boldsymbol{q}\\ j\end{pmatrix}\right\} \tag{7.2-61}$$

运动方程为

$$\ddot{Q}\begin{pmatrix}\boldsymbol{q}\\ j\end{pmatrix} + \omega^2(\boldsymbol{q}\mid j)Q\begin{pmatrix}\boldsymbol{q}\\ j\end{pmatrix} = 0 \tag{7.2-62}$$

其解为

$$Q\begin{pmatrix}\boldsymbol{q}\\ j\end{pmatrix} = Q_0\begin{pmatrix}\boldsymbol{q}\\ j\end{pmatrix}\mathrm{e}^{\pm \mathrm{i}\omega(\boldsymbol{q}\mid j)t} \tag{7.2-63}$$

式中 $Q_0\begin{pmatrix}\boldsymbol{q}\\ j\end{pmatrix}$与时间无关.可见,对应于每一个频率 $\omega(\boldsymbol{q}\mid j)$相应存在一个简正坐标 $Q\begin{pmatrix}\boldsymbol{q}\\ j\end{pmatrix}$以描述晶格的振动.

以式(7.2-56)代入式(7.2-2),得到原子的振动位移为

$$u_\alpha\begin{pmatrix}l\\ k\end{pmatrix} = \frac{1}{\sqrt{m_k N}}\sum_{j,\rho}\sum_{q}\mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{R}_l}e_\alpha\left(k\,\middle|\,\begin{matrix}\boldsymbol{q}\\ j_\rho\end{matrix}\right)Q\begin{pmatrix}\boldsymbol{q}\\ j_\rho\end{pmatrix} \tag{7.2-64}$$

上式考虑了本征矢是简并的情况.

以平移算符 $P_{\{E\mid \boldsymbol{R}_N\}}$作用于上式,可以得到两种表述,即

$$P_{\{E\mid \boldsymbol{R}_N\}}u_\alpha\begin{pmatrix}l\\ k\end{pmatrix} = \frac{1}{\sqrt{m_k N}}\sum_{j,\rho,q}\mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{R}_l}P_{\{E\mid \boldsymbol{R}_N\}}e_\alpha\left(k\,\middle|\,\begin{matrix}\boldsymbol{q}\\ j_\rho\end{matrix}\right)Q\begin{pmatrix}\boldsymbol{q}\\ j_\rho\end{pmatrix} \tag{7.2-65}$$

或

$$P_{\{E|\boldsymbol{R}_N\}} u_\alpha\begin{pmatrix} l \\ k \end{pmatrix} = \frac{1}{\sqrt{m_k N}} \sum_{j,\rho,\boldsymbol{q}} \mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{R}_l} e_\alpha\left(k \middle| \begin{matrix} \boldsymbol{q} \\ j_\rho \end{matrix}\right) P_{\{E|\boldsymbol{R}_N\}} Q\begin{pmatrix} \boldsymbol{q} \\ j_\lambda \end{pmatrix} \tag{7.2-66}$$

由式(7.2－16)知

$$P_{\{E|\boldsymbol{R}_N\}} e_\alpha\left(k \middle| \begin{matrix} \boldsymbol{q} \\ j_\rho \end{matrix}\right) = \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{R}_N} e_\alpha\left(k \middle| \begin{matrix} \boldsymbol{q} \\ j_\rho \end{matrix}\right)$$

以此代入式(7.2－65)的右边，由于式(7.2－65)及式(7.2－66)左边相等，所以右边亦应相等，因而得到

$$\begin{aligned} P_{\{E|\boldsymbol{R}_N\}} Q\begin{pmatrix} \boldsymbol{q} \\ j_\rho \end{pmatrix} &= \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{R}_N} Q\begin{pmatrix} \boldsymbol{q} \\ j_\rho \end{pmatrix} \\ &= \boldsymbol{D}^{\boldsymbol{q}}(\{E|\boldsymbol{R}_N\}) Q\begin{pmatrix} \boldsymbol{q} \\ j_\rho \end{pmatrix} \end{aligned} \tag{7.2-67}$$

上式表明 $Q\begin{pmatrix} \boldsymbol{q} \\ j_\rho \end{pmatrix}$是波矢为 $\boldsymbol{q}$ 的布洛赫矢量.

以 $P_{\{E|\boldsymbol{R}_N\}}$作用于 $P_{\{R|\boldsymbol{t}\}} Q\begin{pmatrix} \boldsymbol{q} \\ j_\rho \end{pmatrix}$上，由于

$$P_{\{E|\boldsymbol{R}_N\}} P_{\{R|\boldsymbol{t}\}} = P_{\{R|\boldsymbol{t}\}} P_{\{E|R^{-1}\boldsymbol{R}_N\}}$$

于是，

$$\begin{aligned} P_{\{E|\boldsymbol{R}_N\}}\left[P_{\{R|\boldsymbol{t}\}} Q\begin{pmatrix} \boldsymbol{q} \\ j_\rho \end{pmatrix}\right] &= P_{\{R|\boldsymbol{t}\}} P_{\{E|R^{-1}\boldsymbol{R}_N\}} Q\begin{pmatrix} \boldsymbol{q} \\ j_\rho \end{pmatrix} \\ &= \mathrm{e}^{-\mathrm{i}R\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{R}_N}\left[P_{\{R|\boldsymbol{t}\}} Q\begin{pmatrix} \boldsymbol{q} \\ j_\rho \end{pmatrix}\right] \end{aligned} \tag{7.2-68}$$

上式表明 $P_{\{R|\boldsymbol{t}\}} Q\begin{pmatrix} \boldsymbol{q} \\ j_\rho \end{pmatrix}$是波矢为 $R\boldsymbol{q}$ 的布洛赫矢量.

如果$\{R|\boldsymbol{\tau}\} \in G(\boldsymbol{k})$，以 $P_{\{R|\boldsymbol{\tau}\}}$作用于式(7.2－57)，得

$$P_{\{R|\boldsymbol{\tau}\}} Q\begin{pmatrix} \boldsymbol{q} \\ j_\rho \end{pmatrix} = \sum_{k,\alpha} e_\alpha^*\left(k \middle| \begin{matrix} \boldsymbol{q} \\ j_\rho \end{matrix}\right) P_{\{R|\boldsymbol{\tau}\}} W_\alpha(k \mid \boldsymbol{q}) \tag{7.2-69}$$

由式(7.2－2)得

$$W_\alpha(k\mid \boldsymbol{q})=\sqrt{\frac{m_k}{N}}\sum_l \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{R}_l}u_\alpha\begin{pmatrix}l\\k\end{pmatrix}$$

于是，

$$P_{\{R\mid\boldsymbol{\tau}\}}W_\alpha(k\mid \boldsymbol{q})=\sqrt{\frac{m_k}{N}}\sum_l \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{R}_l}P_{\{R\mid\boldsymbol{\tau}\}}u_\alpha\begin{pmatrix}l\\k\end{pmatrix}\qquad(7.2-70)$$

由式(7.1－7a)得，当 $\boldsymbol{t}=\boldsymbol{\tau}$ 时，

$$P_{\{R\mid\boldsymbol{\tau}\}}u_\alpha\begin{pmatrix}l\\k\end{pmatrix}=\sum_\beta R_{\alpha\beta}u_\beta\begin{pmatrix}L\\K\end{pmatrix}$$

其中　$\boldsymbol{R}_L=R^{-1}\boldsymbol{R}_l$，　$\boldsymbol{r}_K=R^{-1}(\boldsymbol{r}_k+\boldsymbol{\tau})=\boldsymbol{R}_M+\boldsymbol{r}_{k'}$

以此代回式(7.2－70)，有

$$\begin{aligned}P_{\{R\mid\boldsymbol{\tau}\}}W_\alpha(k\mid \boldsymbol{q})&=\sqrt{\frac{m_k}{N}}\sum_{L,\beta}\mathrm{e}^{-\mathrm{i}R^{-1}\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{R}_L}R_{\alpha\beta}u_\beta\begin{pmatrix}L\\K\end{pmatrix}\\&=\sqrt{\frac{m_k}{N}}\sum_{l',\beta,k''}\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{R}_{l'}}\mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{R}_M}R_{\alpha\beta}u_\beta\begin{pmatrix}l'\\k''\end{pmatrix}\delta_{k'k''}\\&=\sum_{\beta,k''}\mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{R}_M}R_{\alpha\beta}W_\beta(k''\mid\boldsymbol{q})\delta_{k'k''}\\&=\sum_{\beta,j,\rho',k''}\mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{R}_M}R_{\alpha\beta}e\left(k''\left|\begin{matrix}\boldsymbol{q}\\j'_{\rho'}\end{matrix}\right.\right)Q\begin{pmatrix}\boldsymbol{q}\\j''_{\rho'}\end{pmatrix}\delta_{k'k''}\end{aligned}$$

将上式代回式(7.2－69)，且以

$$D^{\boldsymbol{q}}(\{E\mid-\boldsymbol{R}_M\})=\mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{R}_M}$$

代入，得

$$\begin{aligned}P_{\{R\mid\boldsymbol{\tau}\}}Q\begin{pmatrix}\boldsymbol{q}\\j_\lambda\end{pmatrix}=&\sum_{k,\alpha,\beta j',\rho',k''}e_\alpha^*\left(k\left|\begin{matrix}\boldsymbol{q}\\j_\rho\end{matrix}\right.\right)D^{\boldsymbol{q}}(\{E\mid-\boldsymbol{R}_M\})\\&\cdot R_{\alpha\beta}e_\beta\left(k''\left|\begin{matrix}\boldsymbol{q}\\j'_{\rho'}\end{matrix}\right.\right)Q\begin{pmatrix}\boldsymbol{q}\\j'_{\rho'}\end{pmatrix}\delta_{k',k''}\end{aligned}$$

$$= \sum_{k,\alpha,\beta j',\rho',k''} e_{\alpha}^{*}\left(k \left| \begin{matrix} q \\ j_{\rho} \end{matrix} \right.\right) D^{qe}(\{R \mid \tau\})_{\alpha k,\beta k''} \cdot e_{\beta}\left(k'' \left| \begin{matrix} q \\ j'_{\rho'} \end{matrix} \right.\right) Q\begin{pmatrix} q' \\ j'_{\rho'} \end{pmatrix} \tag{7.2-71}$$

上式最后一步利用了式(7.2－38).由式(7.2－43a)及式(7.2－45)得

$$(\overline{\boldsymbol{D}^{qe}})_{j_{\rho}j'_{\rho'}} = \sum_{\beta,k''}\sum_{\alpha,k} e_{\alpha}^{*}\left(k \left| \begin{matrix} q \\ j_{\rho} \end{matrix} \right.\right)(D^{qe})_{\alpha k,\beta k''} e_{\beta}\left(k'' \left| \begin{matrix} q \\ j'_{\rho'} \end{matrix} \right.\right) = (D^{qj})_{\rho\rho'}\delta_{j,j'} \tag{7.2-72}$$

D^{qj}是波矢群 $\mathbf{G}(\boldsymbol{q})$的不可约关涉表示.将上式与式(7.2－71)右边相比,即得

$$P_{\{R|\tau\}} Q\begin{pmatrix} q \\ j_{\rho} \end{pmatrix} = \sum_{j',\rho'} D^{qj}(\{R \mid \tau\})_{\rho\rho'}\delta_{jj'} Q\begin{pmatrix} q \\ j'_{\rho'} \end{pmatrix} = \sum_{\rho'} D^{qj}(\{R \mid \tau\})_{\rho\rho'} Q\begin{pmatrix} q \\ j_{\rho'} \end{pmatrix} \tag{7.2-73}$$

上式表明,复简正坐标在 $\mathbf{G}(\boldsymbol{q})$的群元作用下,其变换规则如同本征矢 $e\begin{pmatrix} q \\ j_{\lambda} \end{pmatrix}$那样(见式(7.2－33));复简正坐标也是以 $\mathbf{G}(\boldsymbol{q})$的不可约表示分类的.

§7.3 声　　子[16]

简正坐标与格波的量子化　在上一节,我们引入了一套复简正坐标 $Q\begin{pmatrix} q \\ j_{\rho} \end{pmatrix}$,得到了以 $Q\begin{pmatrix} q \\ j_{\rho} \end{pmatrix}$为变量的晶格振动方程(7.2－62),表明 $Q\begin{pmatrix} q \\ j_{\rho} \end{pmatrix}$描述了一个频率为 $\omega(q \mid j_{\rho})$的简正振动.但是,以

$Q\begin{pmatrix} \boldsymbol{q} \\ j_\rho \end{pmatrix}$表述的振动晶格的哈密顿量 H 在式(7.2-61)中,$\boldsymbol{q}$ 与 $-\boldsymbol{q}$ 仍然混杂在一起$\left(因为 Q\begin{pmatrix} \boldsymbol{q} \\ j_\rho \end{pmatrix}^* = Q\begin{pmatrix} -\boldsymbol{q} \\ j_\rho \end{pmatrix}\right)$,所以,并不与量子力学中 $3Ns$ 个独立的简谐振子系统的哈密顿量相对应.为了实现格波的量子化,通常采用下面定义的实的简正坐标:

$$\eta\begin{pmatrix} \boldsymbol{q} \\ j_\rho \end{pmatrix} = \frac{1}{2}\left[Q\begin{pmatrix} \boldsymbol{q} \\ j_\rho \end{pmatrix} + Q\begin{pmatrix} -\boldsymbol{q} \\ j_\rho \end{pmatrix}\right] + \frac{\mathrm{i}}{2\omega(\boldsymbol{q}\mid j)}\left[\dot{Q}\begin{pmatrix} \boldsymbol{q} \\ j_\rho \end{pmatrix} - \dot{Q}\begin{pmatrix} -\boldsymbol{q} \\ j_\rho \end{pmatrix}\right] \tag{7.3-1}$$

相应的广义动量为

$$p\begin{pmatrix} \boldsymbol{q} \\ j_\rho \end{pmatrix} = \dot{\eta}\begin{pmatrix} \boldsymbol{q} \\ j_\rho \end{pmatrix}$$

于是,哈密顿量就可表为

$$H = \sum_{\boldsymbol{q}, j_\rho} \frac{1}{2}\left[p\begin{pmatrix} \boldsymbol{q} \\ j_\rho \end{pmatrix}^2 + \omega^2(\boldsymbol{q}\mid j)\eta\begin{pmatrix} \boldsymbol{q} \\ j_\rho \end{pmatrix}^2 \right] \tag{7.3-2}$$

式中不存在 $\boldsymbol{q}$ 与 $-\boldsymbol{q}$ 的交叉项.利用拉格朗日方程得到

$$\ddot{\eta}\begin{pmatrix} \boldsymbol{q} \\ j_\rho \end{pmatrix} + \omega^2(\boldsymbol{q}\mid j)\eta\begin{pmatrix} \boldsymbol{q} \\ j_\rho \end{pmatrix} = 0 \tag{7.3-3}$$

上式表明 $\eta\begin{pmatrix} \boldsymbol{q} \\ j_\rho \end{pmatrix}$是描述谐振子振动的动力学变量.

在量子力学中,动量 p 与坐标 η 的关系为

$$p\begin{pmatrix} \boldsymbol{q} \\ j_\rho \end{pmatrix} = \frac{\hbar}{\mathrm{i}}\frac{\partial}{\partial\eta\begin{pmatrix} \boldsymbol{q} \\ j_\rho \end{pmatrix}}$$

于是,

$$\left[p\begin{pmatrix}\boldsymbol{q}\\ j_\rho\end{pmatrix}\right]^2=-\hbar^2\left[\frac{\partial}{\partial\eta\begin{pmatrix}\boldsymbol{q}\\ j_\rho\end{pmatrix}}\right]^2\equiv-\hbar^2\frac{\partial^2}{\partial\eta\begin{pmatrix}\boldsymbol{q}\\ j_\rho\end{pmatrix}^2}$$

这样,晶格振动的薛定谔方程就可写成

$$\left\{\sum_{q,j,\rho}\frac{1}{2}\left[-\hbar^2\frac{\partial^2}{\partial\eta\begin{pmatrix}\boldsymbol{q}\\ j_\rho\end{pmatrix}^2}+\omega^2(\boldsymbol{q}\mid j)\eta^2\begin{pmatrix}\boldsymbol{q}\\ j_\rho\end{pmatrix}\right]-E\right\}\psi\left(\left\{\eta\begin{pmatrix}\boldsymbol{q}\\ j_\rho\end{pmatrix}\right\}\right)=0$$

(7.3－4)

式中晶格振动的波函数 ψ 是 $3Ns$ 个简正坐标的集合$\left\{\eta\begin{pmatrix}\boldsymbol{q}\\ j_\rho\end{pmatrix}\right\}$的函数.式中的哈密顿算符是 $3Ns$ 个独立谐振子的哈密顿算符之和,因此,式(7.3－4)的解可以表为

$$\psi(\{\eta\})=\prod_{a=1}^{3Ns}\psi_a\left[\eta\begin{pmatrix}\boldsymbol{q}\\ j_\rho\end{pmatrix}\right]\qquad(7.3-5)$$

式中每一个函数 ψ_a 仅与坐标 $\eta\begin{pmatrix}\boldsymbol{q}\\ j_\rho\end{pmatrix}$有关,是单个谐振子的波函数,满足谐振子的薛定谔方程

$$\frac{1}{2}\left\{-\hbar^2\frac{\partial^2}{\partial\eta\begin{pmatrix}\boldsymbol{q}\\ j_\rho\end{pmatrix}^2}+\omega^2(\boldsymbol{q}\mid j)\eta^2\begin{pmatrix}\boldsymbol{q}\\ j_\rho\end{pmatrix}-\varepsilon_a[n(\boldsymbol{q}\mid j_\rho)]\right\}$$

$$\cdot\psi_a\left[\eta\begin{pmatrix}\boldsymbol{q}\\ j_\rho\end{pmatrix}\right]=0\qquad(7.3-6)$$

式中

$$\varepsilon_a[n(\boldsymbol{q}\mid j_\rho)]=\left[n(\boldsymbol{q}\mid j_\rho)+\frac{1}{2}\right]\hbar\omega(\boldsymbol{q}\mid j)\qquad(7.3-7)$$

上式表明,能量 ε_a 是量子化的,能量量子就称为**声子**.式中的

$n(\boldsymbol{q}|j_\rho)$就是在频率为 $\omega(\boldsymbol{q}|j)$的格波中激发的声子数,每个声子的能量为 $\hbar\omega(\boldsymbol{q}|j)$.声子的对称类型是指相应的简正模属空间群的哪个不可约表示.

振动系统的总能量 E 为

$$E = \sum_a \varepsilon_a = \sum_{\boldsymbol{q},j,\rho}\left[n(\boldsymbol{q} \mid j_\rho) + \frac{1}{2}\right]\hbar\omega(\boldsymbol{q} \mid j) \qquad (7.3-8)$$

在§4.7中,我们已经知道谐振子系统波函数的变换性质由激发的简正模的变换性质所决定.在这里,就是由 $\eta\begin{pmatrix}\boldsymbol{q}\\ j_\rho\end{pmatrix}$的变换性质所决定.通常假定 $\eta\begin{pmatrix}\boldsymbol{q}\\ j_\rho\end{pmatrix}$的变换规则与本征矢 $\boldsymbol{e}\begin{pmatrix}\boldsymbol{q}\\ j_\rho\end{pmatrix}$的变换规则相同[22],即

$$P_{\{R|\boldsymbol{\tau}\}}\eta\begin{pmatrix}\boldsymbol{q}_\sigma\\ j_\rho\end{pmatrix} = \sum_{\rho'=1}^{l_m} D^{\boldsymbol{q}_\sigma j}(\{R \mid \boldsymbol{\tau}\})_{\rho'\rho}\eta\begin{pmatrix}\boldsymbol{q}_\sigma\\ j_{\rho'}\end{pmatrix} \qquad (7.3-9)$$

其中$\{R|\boldsymbol{\tau}\}\in G(\boldsymbol{q}_\sigma)$,$D^{\boldsymbol{q}_\sigma j}$是$G(\boldsymbol{q}_\sigma)$的不可约表示.此外,还假设,$\{R|\boldsymbol{t}\}\in G$ 时,$\eta\begin{pmatrix}\boldsymbol{q}_\sigma\\ j_\rho\end{pmatrix}$按下式变换[16]

$$P_{\{R|\boldsymbol{t}\}}\eta\begin{pmatrix}\boldsymbol{q}_\sigma\\ j_\rho\end{pmatrix} = \sum_{\tau,\rho'} D^{\boldsymbol{q}j}(\{R \mid \boldsymbol{t}\})_{\tau\rho',\sigma\rho}\eta\begin{pmatrix}\boldsymbol{q}_\tau\\ j_{\rho'}\end{pmatrix} \qquad (7.3-10)$$

其中 $\boldsymbol{q}_\sigma$ 及 $\boldsymbol{q}_\tau$ 属同一个 $\boldsymbol{q}$ 星,$\{\boldsymbol{D}^{\boldsymbol{q}j}(\{R|\boldsymbol{t}\})\}$是空间群 G 的不可约表示.由此可知,振动波函数 $\psi(\{\eta\})$依直积表示 D^n 而变换[16]

$$D^n = (D^{\boldsymbol{q}_1 j_1})_{n_1} \otimes (D^{\boldsymbol{q}_2 j_2})_{n_2} \otimes \cdots \otimes (D^{\boldsymbol{q}_p j_p})_{(n_p)} \qquad (7.3-11)$$

其中 $\boldsymbol{q}_i$ 遍及波矢 $\boldsymbol{q}$ 星的所有波矢,即 $i=1,2,\cdots,p$,p 是波矢星的支数,n 是振动系统的声子总数,n_i 表示属于不可约表示$D^{\boldsymbol{q}_i j_i}$的所有简正模的声子数之和,于是,

$$n = \sum_{i=1}^{p} n_i \qquad (7.3-12)$$

声子的红外吸收　晶格的红外吸收是由于红外波长的电磁辐射与自由电子及离子组成的系统相互作用,引起声子的激发而发生的.一般采用半经典理论来处理这个问题,并且假定在红外电磁辐射作用下,晶体电子的状态不发生变化,从而得到跃迁概率为[16]

$$W_{\mathrm{i}\to\mathrm{f}} = \sum_{\mathrm{f}} \left| \boldsymbol{A}_0 \cdot < \psi_{\mathrm{v}n'} \left| \boldsymbol{\mu}^{\mathrm{v}}(\boldsymbol{R},\boldsymbol{k}) \right| \psi_{\mathrm{v}n} >_R \right|^2 \delta(E_{\mathrm{f}} - E_{\mathrm{i}} - \hbar\omega) \tag{7.3-13}$$

式中 $\boldsymbol{A}_0$ 是矢势 $\boldsymbol{A}$ 的幅值,是个常矢量;$\psi_{\mathrm{v}n}$及 $\psi_{\mathrm{v}n'}$是振动态波函数,下标 vn 及 vn'分别表示初态及末态;$\boldsymbol{\mu}^{\mathrm{v}}(\boldsymbol{R},\boldsymbol{k})$是电偶极矩算符,

$$\boldsymbol{\mu}^{\mathrm{v}}(\boldsymbol{R},\boldsymbol{k}) \equiv \sum_l \mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}_l} < \psi_{\mathrm{v}}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{R}) \mid \boldsymbol{\mu}_l(\boldsymbol{r},\boldsymbol{R}) \mid \psi_{\mathrm{v}}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{R}) >_r \tag{7.3-14}$$

式中 $\boldsymbol{k}$ 是电磁辐射的波矢;$\boldsymbol{r}$ 及 $\boldsymbol{R}$ 分别表示电子及离子的位矢;$\psi_{\mathrm{v}}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{R})$是电子态波函数,是所有电子及离子位矢的函数;$\boldsymbol{\mu}_l(\boldsymbol{r},\boldsymbol{R})$是在第 l 个原胞中的电子-离子电偶极矩,

$$\boldsymbol{\mu}_l(\boldsymbol{r},\boldsymbol{R}) = e\boldsymbol{r}_l - eZ\boldsymbol{R}_l \tag{7.3-15}$$

由式(7.3-13)可见,仅当矩阵元

$$< \psi_{\mathrm{v}n'} \mid \boldsymbol{\mu}^{\mathrm{v}}(\boldsymbol{R},\boldsymbol{k}) \mid \psi_{\mathrm{v}n} > \neq 0 \tag{7.3-16}$$

时,由 $n \to n'$态的跃迁才是允许的,这种跃迁是纯振动的跃迁.如果能确定算符 $\boldsymbol{\mu}^{\mathrm{v}}(\boldsymbol{R},\boldsymbol{k})$的对称性,就可以由一般的选择定则得到声子红外吸收的选择定则.

由式(7.3-14)可以看出,$\boldsymbol{\mu}^{\mathrm{v}}(\boldsymbol{R},\boldsymbol{k})$具有布洛赫矢量的性质,其波矢就是入射光的波矢 $\boldsymbol{k}$.由式(7.3-15)知,$\boldsymbol{\mu}_l(\boldsymbol{r},\boldsymbol{R})$是一个极矢量,因此,$\boldsymbol{\mu}^{\mathrm{v}}(\boldsymbol{R},\boldsymbol{k})$应具有极矢量的变换性质,即

$$P_{\{R\mid t\}}\boldsymbol{\mu}_{\alpha}^{\mathrm{v}}(\boldsymbol{R},\boldsymbol{k}) = \sum_{\beta} R_{\alpha\beta}\boldsymbol{\mu}_{\beta}^{\mathrm{v}}(\{R \mid \boldsymbol{t}\}^{-1}\boldsymbol{R},\boldsymbol{k}) \tag{7.3-17}$$

如果 D^{v}表示以 x、y、z 为基的点群 G_0 的表示，则有

$$D^{\mathrm{v}}(R)_{\beta\alpha}=R_{\alpha\beta} \tag{7.3-18}$$

于是，式(7.3－17)可写成

$$P_{\{R\mid t\}}\boldsymbol{\mu}_\alpha^{\mathrm{v}}(\boldsymbol{R},\boldsymbol{k})=\sum_\beta D^{\mathrm{v}}(R)_{\beta\alpha}\boldsymbol{\mu}_\beta^{\mathrm{v}}(\{R\mid \boldsymbol{t}\}^{-1}\boldsymbol{R},\boldsymbol{k}) \tag{7.3-19}$$

即 $\boldsymbol{\mu}^{\mathrm{v}}(\boldsymbol{R},\boldsymbol{k})$具有 D^{v}的变换性质.

为了便于讨论，我们用 $\boldsymbol{R}\begin{pmatrix}l\\k\end{pmatrix}$代替 $\boldsymbol{R}_l$，用 $\boldsymbol{\mu}\begin{pmatrix}l\\k\end{pmatrix}$代替 $\boldsymbol{\mu}_l(\boldsymbol{r},\boldsymbol{R})$，将矩阵元$\left<\psi_{\mathrm{v}}\left|\boldsymbol{\mu}\begin{pmatrix}l\\k\end{pmatrix}\right|\psi_{\mathrm{v}}\right>_r$展成为位移的泰勒级数，即

$$\begin{aligned}\left<\psi_{\mathrm{v}}\left|\boldsymbol{\mu}\begin{pmatrix}l\\k\end{pmatrix}\right|\psi_{\mathrm{v}}\right>_r=&\ m^0\begin{pmatrix}l\\k\end{pmatrix}+\sum_{l',k',\alpha}m_\alpha^1\begin{pmatrix}l\ l'\\k\ k'\end{pmatrix}u_\alpha\begin{pmatrix}l'\\k'\end{pmatrix}\\&+\sum_{l',k',\alpha}\sum_{l'',k'',\beta}m_{\alpha\beta}^2\begin{pmatrix}l\ l'\ l''\\k\ k'\ k''\end{pmatrix}u_\alpha\begin{pmatrix}l'\\k'\end{pmatrix}u_\beta\begin{pmatrix}l''\\k''\end{pmatrix}+\cdots\end{aligned} \tag{7.3-20}$$

上式左边是原胞$\begin{pmatrix}l\\k\end{pmatrix}$的电偶极矩，所以，右边各项可分别解释为：$m^0\begin{pmatrix}l\\k\end{pmatrix}$是原胞的固有偶极矩；第二项中的 $m^1\begin{pmatrix}l\ l'\\k\ k'\end{pmatrix}$是在 $\boldsymbol{R}\begin{pmatrix}l\\K\end{pmatrix}$处的有效电荷，故式中的第二项就是在$\boldsymbol{R}\begin{pmatrix}l\\R\end{pmatrix}$处的总电偶极矩，由 $m^1\begin{pmatrix}l\ l'\\k\ k'\end{pmatrix}$确定了晶格的有效电荷矩阵，所以，其独立的参数与力矩阵的相同.在式(7.3－20)中第三项的 $m^2\begin{pmatrix}ll'l''\\kk'k''\end{pmatrix}$可看作为“感应”的电荷矩阵.

如同在式(7.2－64)那样，我们将位移 $\boldsymbol{u}\begin{pmatrix}l\\k\end{pmatrix}$用简正坐标 $\eta\begin{pmatrix}\boldsymbol{q}\\j\end{pmatrix}$展开，得

$$u\begin{pmatrix} l \\ k \end{pmatrix} = R\begin{pmatrix} l \\ R \end{pmatrix} - R^0\begin{pmatrix} l \\ R \end{pmatrix} = \frac{1}{\sqrt{m_k N}}\sum_{q,j} e^{iq\cdot R_l} e\left(k \middle| \begin{matrix} q \\ j \end{matrix}\right)\eta\begin{pmatrix} q \\ j \end{pmatrix} \tag{7.3-21}$$

以此代入式(7.3－20)后再代到式(7.3－14),得

$$\mu^{v}(R,k) = \mu^0(k) + \sum_{q,j}\mu^1\left(k \middle| \begin{matrix} q \\ j \end{matrix}\right)\eta\begin{pmatrix} q \\ j \end{pmatrix} + \sum_{q,j}\sum_{q',j'}\mu^2\left(k \middle| \begin{matrix} q\ q' \\ j\ j' \end{matrix}\right)\eta\begin{pmatrix} q \\ j \end{pmatrix}\eta\begin{pmatrix} q' \\ j' \end{pmatrix} + \cdots \tag{7.3-22}$$

其中

$$\mu^0(k) = \sum_l e^{ik\cdot R\binom{l}{k}} m^0\begin{pmatrix} l \\ k \end{pmatrix}$$

对于一般晶体都有

$$\mu^0(k) = 0$$

$$\mu^1\left(k \middle| \begin{matrix} q \\ j \end{matrix}\right) = \sum_{l,k,\alpha}\sum_{l',k'}\frac{1}{\sqrt{m_k N}} m_\alpha^1\begin{pmatrix} l\ l' \\ k\ k' \end{pmatrix} e_\alpha\left(k' \middle| \begin{matrix} q \\ j \end{matrix}\right) \cdot \exp\left[ik\cdot R\begin{pmatrix} l \\ k \end{pmatrix} + iq\cdot R\begin{pmatrix} l' \\ k' \end{pmatrix}\right] \tag{7.3-23}$$

$$\mu^2\left(k \middle| \begin{matrix} q\ q' \\ j\ j' \end{matrix}\right) = \sum_{l',k',\alpha}\sum_{l'',k'',\beta}\frac{1}{N\sqrt{m_{k'}, m_{k''}}} m_{\alpha\beta}^2\begin{pmatrix} l\ l'\ l'' \\ k\ k'\ k'' \end{pmatrix} \cdot e_\alpha\left(k' \middle| \begin{matrix} q \\ j \end{matrix}\right) e_\beta\left(k'' \middle| \begin{matrix} q \\ j' \end{matrix}\right) \exp[i(q\cdot R_{l'} + q'\cdot R_{l''} + k\cdot R_l)] \tag{7.3-24}$$

由于 $\mu(R,k)$属 D^v,所以,式(7.3－22)右边各项亦属 D^v,即都具有极矢量的变换性质.

以 $\mu^1\left(k \middle| \begin{matrix} q \\ j \end{matrix}\right)$代入式(7.3－13)的矩阵元中,得

$$A_0\cdot\left\langle \psi_{vn'} \middle| \mu^1\left(k \middle| \begin{matrix} q \\ j \end{matrix}\right)\eta\begin{pmatrix} q \\ j \end{pmatrix} \middle| \psi_{vn} \right\rangle_R \tag{7.3-25}$$

由式(7.3－23)知,仅当 $\boldsymbol{q}=\boldsymbol{k}$ 时,$\boldsymbol{\mu}^1\left(\boldsymbol{k}\left|\begin{matrix}\boldsymbol{q}\\ j\end{matrix}\right.\right)$才不为零.这就是红外吸收的波矢守恒定律.假如初态 $\psi_{\mathrm{v}n}$与末态$\psi_{\mathrm{v}n'}$的不同仅在于末态 $\psi_{\mathrm{v}n'}$激发了一个简正模$\eta\begin{pmatrix}\boldsymbol{q}\\ j\end{pmatrix}$,则矩阵元(7.3－25)不为零的条件是 $D^{(n)}\otimes D^{(n')}$必须包含 $\eta\begin{pmatrix}\boldsymbol{q}\\ j\end{pmatrix}$所属的表示$D^{qj}$.在这里,$\eta\begin{pmatrix}\boldsymbol{q}\\ j\end{pmatrix}$的变换性质与$\boldsymbol{\mu}^{\mathrm{v}}(\boldsymbol{R},\boldsymbol{k})$相同,所以,$D^{qj}=D^{\mathrm{v}}$.这就是单声子过程的选择定则.对于金刚石,$D^{\mathrm{v}}=\Gamma_{15}$,但因 $\omega(\Gamma_{15})=0$,所以,不可能存在依 Γ_{15}变换的简正模 $\eta\begin{pmatrix}\boldsymbol{q}\\ j\end{pmatrix}$,这表明金刚石不存在单声子的红外吸收.

以 $\boldsymbol{\mu}^2\left(\boldsymbol{k}\left|\begin{matrix}\boldsymbol{q}\ \boldsymbol{q}'\\ j\ j'\end{matrix}\right.\right)$代入式(7.3－13)的矩阵元中,得

$$\mathbf{A}_0\cdot\left\langle\psi_{\mathrm{v}n'}\left|\boldsymbol{\mu}^2\left(\boldsymbol{k}\left|\begin{matrix}\boldsymbol{q}\ \boldsymbol{q}'\\ j\ j'\end{matrix}\right.\right)\eta\begin{pmatrix}\boldsymbol{q}\\ j\end{pmatrix}\eta\begin{pmatrix}\boldsymbol{q}'\\ j'\end{pmatrix}\right|\psi_{\mathrm{v}n}\right\rangle_R \qquad (7.3-26)$$

由式(7.3－24)知,仅当 $\boldsymbol{q}+\boldsymbol{q}'=\boldsymbol{k}$ 时,$\boldsymbol{\mu}^2\left(\boldsymbol{k}\left|\begin{matrix}\boldsymbol{q}\ \boldsymbol{q}'\\ j\ j'\end{matrix}\right.\right)$才不为零.这是双声子吸收的波矢守恒定律.由于 $\eta\begin{pmatrix}\boldsymbol{q}\\ j\end{pmatrix}\eta\begin{pmatrix}\boldsymbol{q}'\\ j'\end{pmatrix}$的变换性质必须与$\boldsymbol{\mu}^{\mathrm{v}}(\boldsymbol{R},\boldsymbol{k})$相同,所以,仅当 $D^{qj}\otimes D^{q'j'}$包含 D^{v}时,乘积$\eta\begin{pmatrix}\boldsymbol{q}\\ j\end{pmatrix}\cdot\eta\begin{pmatrix}\boldsymbol{q}'\\ j'\end{pmatrix}$才对$\boldsymbol{\mu}^2\left(\boldsymbol{k}\left|\begin{matrix}\boldsymbol{q}\ \boldsymbol{q}'\\ j\ j'\end{matrix}\right.\right)$有贡献,其中 D^{qj}及$D^{q'j'}$分别是$\eta\begin{pmatrix}\boldsymbol{q}\\ j\end{pmatrix}$及$\eta\begin{pmatrix}\boldsymbol{q}'\\ j'\end{pmatrix}$所属的表示.由一般的选择定则可知,仅当末态及初态所属的直积 $D^{n'*}\otimes D^n$ 含有表示D^{v}时,跃迁才是允许的,这就是双声子红外吸收的选择定则.如对于金刚石,设初态是 $n=0$ 的基态,已知该态属恒等表示,当同时激发一个属 $L_+^{(1)}$另一个属 $L_-^{(2)}$的简正振动,由于直积表示 $D^{L_+^{(1)}}\otimes D^{L_-^{(2)}}$包含了 $\Gamma_{15}(D^{\mathrm{v}})$,所以,吸收一个

红外光子产生一对分属 $L_-^{(2)}$ 及 $L_+^{(1)}$ 的声子的跃迁是允许的. 这在锗、硅的红外吸收实验中得到了证实.

我们可将展开式(7.3－22)中的任意阶的项代入跃迁概率的矩阵元中,就可得到多声子过程的选择定则. 一般说来,n 阶的项相应于 n 声子过程,即相应于吸收一个光子产生 n 个声子的过程.

声子的拉曼散射　波矢为 $\boldsymbol{k}_1$、极化矢量为 $\boldsymbol{\varepsilon}_{1\lambda}$、能量为 $\hbar\omega_i$ 的入射光子,由于受到晶格的散射而成为波矢为 $\boldsymbol{k}_2$、极化矢量为 $\boldsymbol{\varepsilon}_{2\lambda}$、能量为 $\hbar\omega_{sc}$ 的光子,这就是晶格的**拉曼散射**. 这个过程可以看作是由两步完成的:声子吸收了光子能量使系统进入中间态 $|\psi_m>$,散射声子的发射又使中间态 $|\psi_m>$ 变换到终态 $|\psi_f>$. 与分析声子的红外吸收时相似,可以认为,在散射过程中电子态并不发生变化,故可令电子波函数 $\psi_v=\psi_0$. 经量子力学的计算及简化后知[16],从振动初态 $|\psi_{0n}>$ 到末态 $|\psi_{0n}{}'>$ 的拉曼散射概率由下式确定

$$<\psi_{0n'}|\boldsymbol{P}(\boldsymbol{R})|\psi_{0n}>_R \qquad (7.3-27)$$

其中

$$\boldsymbol{P}(\boldsymbol{R})\equiv\boldsymbol{P}(\boldsymbol{R},\boldsymbol{k}_1-\boldsymbol{k}_2)\Big|_{\boldsymbol{k}_1=\boldsymbol{k}_2=0} \qquad (7.3-28)$$

是极化率算符,算符 $\boldsymbol{P}(\boldsymbol{R})$ 是个张量算符,矩阵元 $P(\boldsymbol{R})_{\lambda\lambda'}$ 相应于入射的 $\varepsilon_{1\lambda'}$ 及散射的 $\varepsilon_{2\lambda}$ 的极化. 且

$$P(\boldsymbol{R})_{\lambda\lambda'}=P(\boldsymbol{R})_{\lambda'\lambda}$$

$$\boldsymbol{P}(\boldsymbol{R},\boldsymbol{k}_1,\boldsymbol{k}_2)\equiv\sum_m c_{m0}(\omega_i)\boldsymbol{\mu}^{0m}(\boldsymbol{R},-\boldsymbol{k}_2)\boldsymbol{\mu}^{m0}(\boldsymbol{R},\boldsymbol{k}_1) \qquad (7.3-29)$$

其中 $c_{m0}\equiv(\omega_{0m})^2(\hbar\omega_i-\hbar\omega_{m0})^{-1}$, $\omega_{m0}=(E_m^0-E^0)/\hbar$,

$$\boldsymbol{\mu}_\lambda^{vm}(\boldsymbol{R},-\boldsymbol{k}_2)\equiv\sum_l e^{-i\boldsymbol{k}_2\cdot\boldsymbol{R}_l}<\psi_v|\boldsymbol{\varepsilon}_{2\lambda}\cdot\boldsymbol{\mu}_l|\psi_m>_r \qquad (7.3-30)$$

E_m^0 是中间态的电子能量,E^0 是初态的电子能量.

极化率算符 $\boldsymbol{P}(\boldsymbol{R},\boldsymbol{k}_1-\boldsymbol{k}_2)$在平移算符作用下犹如波矢为 $-\boldsymbol{k}_2$的布洛赫和与波矢为 $\boldsymbol{k}_1$ 的布洛赫和的直积那样.所以,

$$P_{\{E|\boldsymbol{R}_n\}}\boldsymbol{P}(\boldsymbol{R},\boldsymbol{k}_1-\boldsymbol{k}_2)=\mathrm{e}^{-\mathrm{i}(\boldsymbol{k}_1-\boldsymbol{k}_2)\cdot\boldsymbol{R}_n}\boldsymbol{P}(\boldsymbol{R},\boldsymbol{k}_1-\boldsymbol{k}_2)$$
$$=\boldsymbol{D}^{(\boldsymbol{k}_1-\boldsymbol{k}_2)}(\{E|\boldsymbol{R}_n\})\boldsymbol{P}(\boldsymbol{R},\boldsymbol{k}_1-\boldsymbol{k}_2) \tag{7.3-31}$$

其中 $D^{(\boldsymbol{k}_1-\boldsymbol{k}_2)}$是平移群的不可约表示.

在空间群 G 的群元$\{R|\boldsymbol{t}\}$作用下,张量算符 $\boldsymbol{P}(\boldsymbol{R})$的变换性质犹如二阶对称张量,即

$$P_{\{R|t\}}P(\boldsymbol{R})_{ij}=\sum_{\alpha,\beta}R_{i\alpha}R_{j\beta}P(\boldsymbol{R})_{\alpha\beta} \tag{7.3-32}$$

其中 $R_{i\alpha}$是三维转动矩阵$\boldsymbol{R}$ 的矩阵元.若以 x、y、z 为基矢的表示记作D^{v},则

$$D^{\mathrm{v}}_{\alpha i}(R)=R_{i\alpha}$$

这样,$\boldsymbol{P}(\boldsymbol{R})$的变换性质可表为

$$\boldsymbol{P}(\boldsymbol{R})\sim[D^{\mathrm{v}}(R)]_{(2)} \tag{7.3-33}$$

由一般的选择定则及式(7.3-26)知,仅当 $D^{n'*}\otimes D^{n}$ 包含 $[D^{\mathrm{v}}]_{(2)}$或 $D^{(\boldsymbol{k}_1-\boldsymbol{k}_2)(\mathrm{v})}$时,跃迁是允许的,否则就是禁戒的.

如同在讨论红外吸收时那样,我们以 $\boldsymbol{R}\begin{pmatrix}l\\k\end{pmatrix}$代替$\boldsymbol{R}_l$,则有

$$<\psi_v\left|\boldsymbol{\mu}\begin{pmatrix}l\\k\end{pmatrix}\right|\psi_m>=\boldsymbol{\mu}^{(0)}_{vm}\begin{pmatrix}l\\k\end{pmatrix}+\sum_{l',k',\alpha}\boldsymbol{\mu}^{(1)}_{vm,\alpha}\begin{pmatrix}l\ l'\\k\ k'\end{pmatrix}u_\alpha\begin{pmatrix}l\\k\end{pmatrix}+\cdots$$

以此代入式(7.3-30)及 $\mu^{mv}_{\lambda}(\boldsymbol{R},\boldsymbol{k}_1)$的表达式中,得

$$\boldsymbol{P}(\boldsymbol{R})=\boldsymbol{P}^{(0)}+\sum_{l,k,\alpha}P^{(1)}_{\alpha}\begin{pmatrix}l\\k\end{pmatrix}u_\alpha\begin{pmatrix}l\\k\end{pmatrix}+\cdots \tag{7.3-34}$$

式中

$$\boldsymbol{P}^{(0)}\equiv\sum_{m}\sum_{l,k}\sum_{l',k'}\mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{k}_1\cdot\boldsymbol{R}\begin{pmatrix}l\\k\end{pmatrix}-\mathrm{i}\boldsymbol{k}_2\cdot\boldsymbol{R}\begin{pmatrix}l'\\k'\end{pmatrix}}$$

$$\cdot\ c_{m0}(\omega_i)\boldsymbol{\mu}_{vm}^{(0)}\binom{l}{k}\boldsymbol{\mu}_{mv}^{(0)}\binom{l}{k} \qquad (7.3-35)$$

将式(7.3－21)代入 $\boldsymbol{u}\binom{l}{k}$，我们可得到 $\boldsymbol{P}(\boldsymbol{R},\boldsymbol{k}_1-\boldsymbol{k}_2)$按简正坐标的展开式

$$\boldsymbol{P}(\boldsymbol{R},\boldsymbol{k}_1-\boldsymbol{k}_2)=\boldsymbol{P}^{(0)}+\sum_{q,j,\mu}\boldsymbol{P}^{(1)}\left(\boldsymbol{k}_1-\boldsymbol{k}_2\left|\begin{matrix}\boldsymbol{q}\\ j_\mu\end{matrix}\right.\right)\eta\binom{\boldsymbol{q}}{j_\mu}+$$
$$\sum_{q,j,\mu}\sum_{q',j',\mu'}\boldsymbol{P}^{(2)}\left(\boldsymbol{k}_1-\boldsymbol{k}_2\left|\begin{matrix}\boldsymbol{q}\ \boldsymbol{q}'\\ j_\mu\ j'_{\mu'}\end{matrix}\right.\right)\eta\binom{\boldsymbol{q}}{j_\mu}\eta\binom{\boldsymbol{q}'}{j'_{\mu'}}+\cdots \qquad (7.3-36)$$

上式左边是按对称的二维张量场而变换的，所以，右边各项都应按此变换．因此，当我们取 $\boldsymbol{k}_1=\boldsymbol{k}_2=0$ 时，仅当 $\eta\binom{\boldsymbol{q}}{j_\mu}$按$[D^{\mathrm{v}}]_{(2)}$变换才有

$$\boldsymbol{P}^{(1)}\left(0\left|\begin{matrix}\boldsymbol{q}\\ j_\mu\end{matrix}\right.\right)\neq 0 \qquad (7.3-37)$$

在二级项中，仅当 $\eta\binom{\boldsymbol{q}}{j_\mu}\eta\binom{\boldsymbol{q}'}{j'_{\mu'}}\sim D^{qj}\otimes D^{q'j'}$包含$[D^{\mathrm{v}}]_{(2)}$时

$$\boldsymbol{P}^{(2)}\left(0\left|\begin{matrix}\boldsymbol{q}\ \boldsymbol{q}'\\ j_\mu\ j'_{\mu'}\end{matrix}\right.\right)\neq 0 \qquad (7.3-38)$$

分别将式(7.3－37)及式(7.3－38)代入式(7.3－27)，得

$$<\psi_{0n'}\left|\boldsymbol{P}^{(1)}\left(0\left|\begin{matrix}\boldsymbol{q}\\ j_\mu\end{matrix}\right.\right)\right|\psi_{0n}>_R \qquad (7.3-39)$$

相应于拉曼散射的单声子过程；

$$<\psi_{0n'}\left|\boldsymbol{P}^{(2)}\left(0\left|\begin{matrix}\boldsymbol{q}\ \boldsymbol{q}'\\ j_\mu\ j'_{\mu'}\end{matrix}\right.\right)\right|\psi_{0n}>_R \qquad (7.3-40)$$

相应于双声子过程．

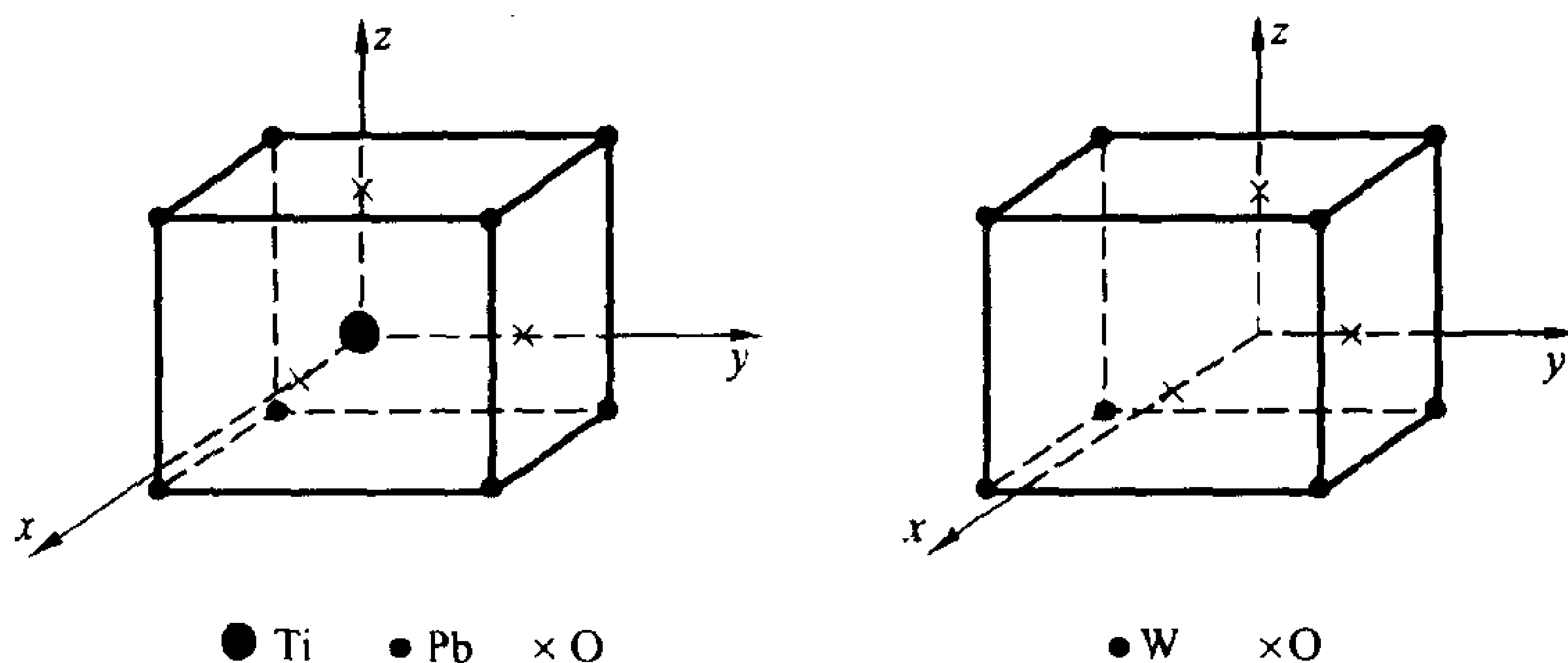
在金刚石的情况下，$D^{v}=\Gamma_{15}$，所以，

$$[\Gamma_{15}]_{(2)}=\Gamma_{15}\otimes\Gamma_{15}=\Gamma_{1}\oplus\Gamma_{12}\oplus\Gamma_{25'}$$

$\boldsymbol{q}=0$ 时，光学声子具有 $\Gamma_{25'}$ 的对称性，所以 $\boldsymbol{P}^{(1)}\left(0\left|\begin{matrix}\boldsymbol{q}\\ j_{\mu}\end{matrix}\right.\right)\neq 0$，因而是拉曼激活的.即通过拉曼散射可以从基态激发出一个 $\Gamma_{25'}$ 的声子.如果一个声子具有 $L^{(2)}$ 另一个声子具有 $L^{(3)}$ 对称性，由于这两个声子所属的不可约表示的直积中包含有 Γ_{12} 及 $\Gamma_{25'}$，所以，$\boldsymbol{P}^{(2)}\left(0\left|\begin{matrix}\boldsymbol{q}\ \boldsymbol{q}'\\ j_{\mu}\,j'_{\mu'}\end{matrix}\right.\right)\neq 0$，因而这一双声子过程也是拉曼激活的.在金刚石、锗及硅的实验中，证实了上述两种可能的拉曼激活过程是存在的.

习　题

1. 试求 Pb Ti O_3 晶体及 WO_3 晶体在 $\boldsymbol{q}\approx 0$ 时的振动简正模的对称类型.它们的单胞分别示于下图；它们的对称群为简单空间群 O_h^5.



2. 试求金红石(TiO_2)晶体在 $\boldsymbol{q}\approx 0$ 时的振动简正模

3. 试分析 NaCl 晶体中声子(简正模)的对称类型，其中 $\boldsymbol{q}$ 取 Γ、X、L 点的值.

4. 试分析金刚石结构的晶体在 $\boldsymbol{q}$ 取 Γ、X、L 点的值时的振动简正模的对称类型.

5. 金刚石结构的声子中哪些是红外激活的？哪些是拉曼激活的？

第八章

色群及其表示

§8.1 反对称算符

晶体几何结构的对称性可以用点群或空间群来描述，就是说，32个点群或230个空间群可描述晶体中电荷密度分布对时间平均后的位置的对称性.对于大多数晶体，电流密度对时间的平均值是零，但铁磁及反铁磁晶体则不然，组成这些晶体的原子(或离子)具有确定的磁矩.这样，点群或空间群的一个对称操作$\{R|t\}$可以使晶格的几何位置自身重合而可能使原子的磁矩(或自旋)反向.如图8.1的正方格子，在四个角上的箭头代替磁矩(或自旋)的方向，若不考虑这些箭头的方向，正方格子的对称性群是C_{4v}，若考虑到箭头的方向，则C_{4v}群中只有四个群元E、c_{2y}、Ic_{2x}及Ic_{2z}可以使整个图形重合(磁矩、自旋是个赝矢量，在反演I的作用下是不变的).由这些群元组成点群C_{2v}，而点群C_{4v}另外的四个群元c_{4y}、c_{4y}^{-1}、$Ic_{2\bar{x}z}$及$Ic_{2\bar{x}\bar{y}}$却不能使整个图形重合，因而不是图形的对称操作.

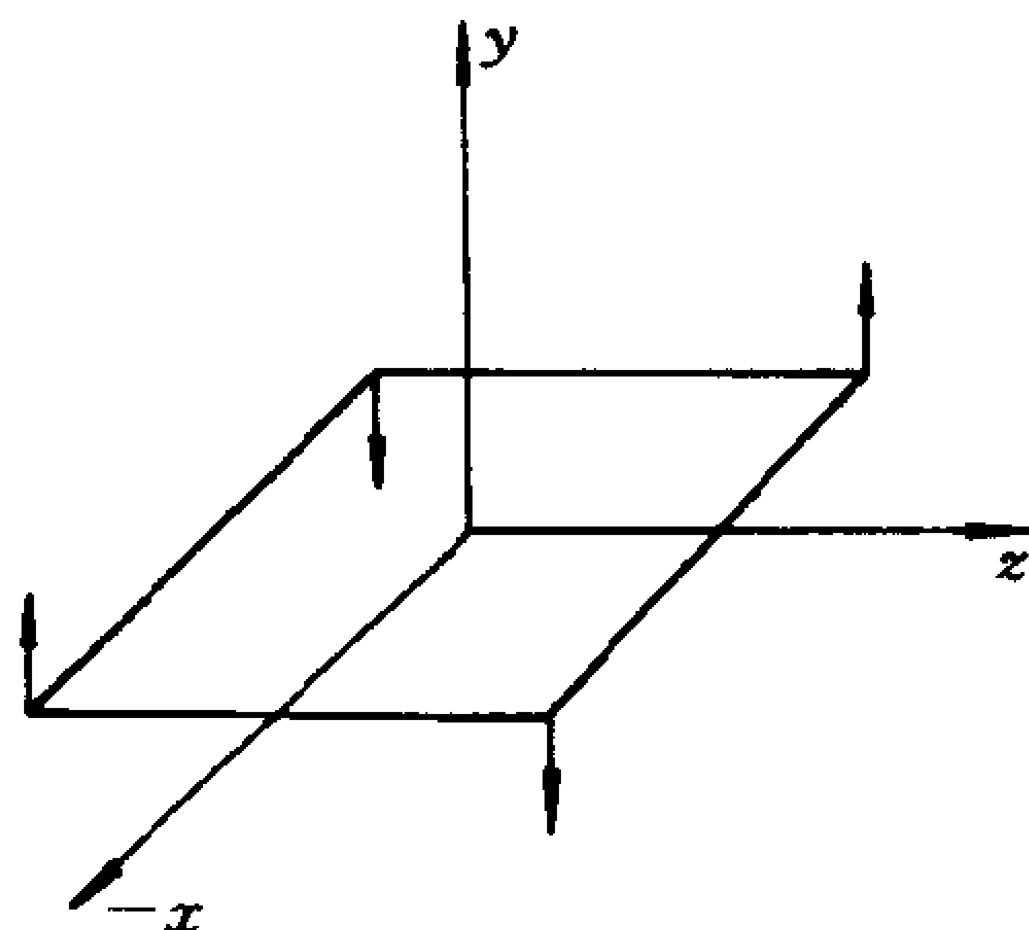


图8.1 具有磁矩的正方格子

组成晶体的原子(或离子)是没有颜色的，但在磁性晶体中它

们具有确定的磁矩，而磁矩可取正、负两个方向，这在数学上相当于具有两种不同的颜色，如黑色与白色. 为此，人们往往将需要考虑磁序的晶体看成是一个着了色的凸多面体. 这样，描述磁性晶体对称性的群往往称为**磁群**或**色群**. 现在考虑两个有一半着了色的正方格子，如图 8.2 所示. 对于图 8.2(a)，群元 E、c_{2y}、$Ic_{2\bar{x}z}$及$Ic_{2\bar{x}\bar{z}}$使整个图形(连同颜色)重合，所以，是图 8.2(a)的对称操作，它们组成点群 C_{2v}. 然而，其余的操作虽使正方形重合，但颜色却发生了变化. 如操作c_{4y}使图形的黑色与白色部分颠倒了，所以图形不能重合. 但是，如果能引入一个新的操作 V，它作用于空间中的一点(或面、或线)，并不使其坐标改变，而只使该点的磁矩(或自旋)方向发生改变，如从正变到负(或自旋向上变成向下)，或反之；V 作用于晶面上使其改变颜色，从黑到白或反之. 这样，Vc_{4y}就是图 8.2(a)的对称操作，而且，点群 C_{4v}中原来不是图 8.2(a)对称操作的其余四个群元 c_{4y}、c_{4y}^{-1}、Ic_{2x}及 Ic_{2z}，在其后跟着一个操作 V 而成为 Vc_{4y}、Vc_{4y}^{-1}、VIc_{2x}及 VIc_{2z}时，这些操作都成了图 8.2(a)的对称操作. 同样的分析亦适用于图 8.2(b)，只是这时点群 C_{4v}中的群元 E、c_{2y}、c_{4y}及 c_{4y}^{-1}仍是图 8.2(b)的对称操作，它们组成点群 C_4. 而只有与操作 V 结合后，VIc_{2x}、VIc_{2z}、$VIc_{2\bar{x}z}$及 $VIc_{2\bar{x}\bar{z}}$才是图 8.2(b)的对称操作. V 称为**反对称算符**. 这是萨博尼可夫于 1951 年提出的. 算符 V 只使磁矩(或自旋)倒向，使颜色(黑或白)变色，因此，$V^2=E$，即反对称操作 V 是个二阶群元，$V^{-1}=V$. 此外，反对称操作 V 可与点群、空间群的任意群元对易，即

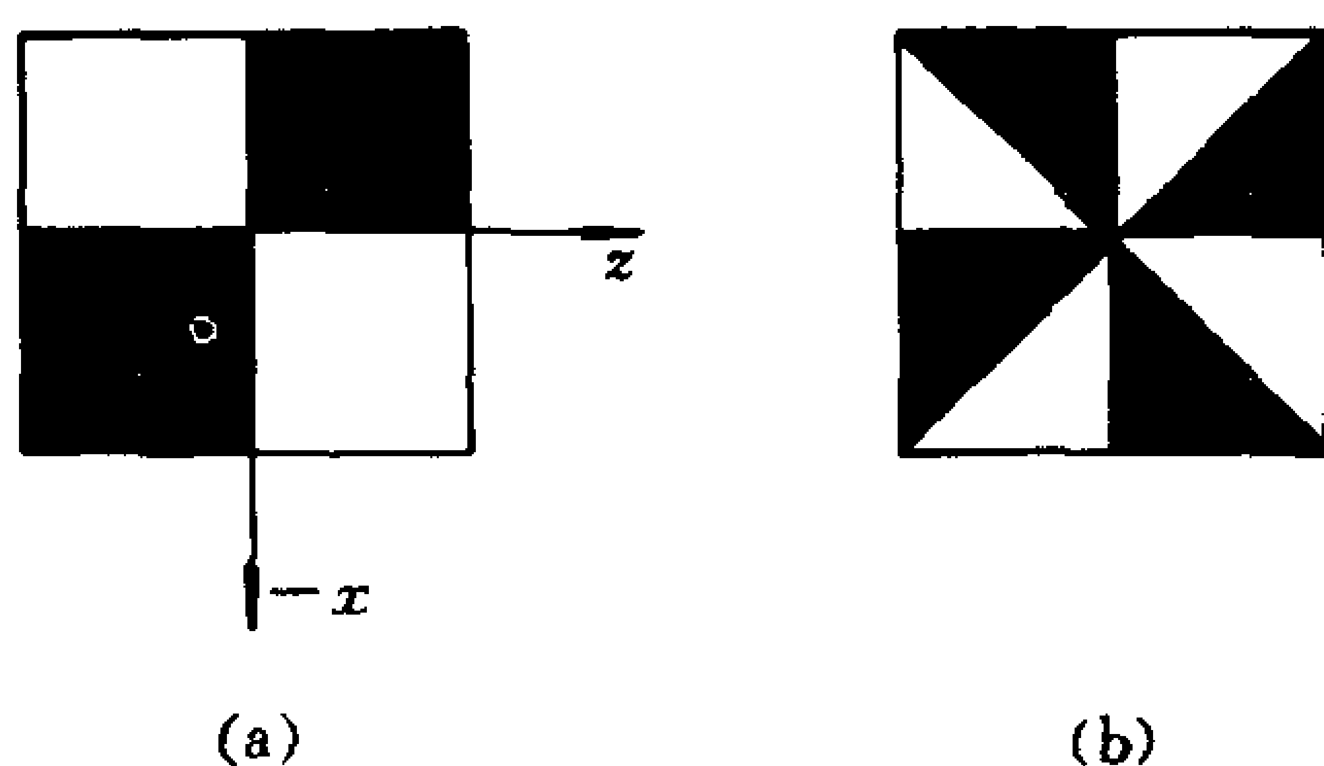


图 8.2 有一半面积着色的正方格子

$V\{R|t\}=\{R|t\}V$.这是因为色的变换并不影响位形空间的几何变换.

也可以将反对称算符 V 看作是时间反演算符 T,这是因为原子的磁矩源于原子内的电子的轨道运动,在轨道上运动着的电子犹如一个小的环形电流,因而存在一定方向的磁矩.当电子在其轨道上运动的方向反转时,所产生的磁矩就会倒向.然而,电子沿轨道作反方向的运动,可以认为是时间反演的结果.这样,可将使时间轴反号的时间反演算符等同于使磁矩(或自旋)倒向的反对称算符 V.可见,反对称算符 V 也是一个反线性、反幺正算符.

引入反对称算符 V 以后,图 8.2(a)及(b)的所有对称操作又构成一个群,记作 G'.这个新群 G'是这样组成的:其中的一半群元直接取自原来的群 G,而且这些群元组成了群 G 的不变(正规)子群 S.如对于图 8.2(a)是点群 C_{2v},对于图 8.2(b)则是点群 C_4,点群 C_{2v}及点群 C_4 都是点群 C_{4v}的不变子群.群 G'的另一半群元是群 G 的不包含在不变子群 S 内的群元$(G-S)$与反对称算符 V 结合成新的对称操作.这个例子使我们得到从原来的 32 个点群及 230 个空间群中构造新群的一般方法.若仍以 G 表示原来的群,S 表示群 G 的不变子群,G'表示新构成的群,那么,

$$G=S+(G-S)=S+A_kS$$
$$G'=S+V(G-S)=S+VA_kS \tag{8.1-1}$$

下面证明 G'是一个群.

由于 S 是群 G 的指数为 2 的不变子群,所以,

$$SS=S,\quad (G-S)(G-S)=S,\quad 或(A_kS)(A_kS)=S$$

于是,

$$(VA_kS)S=VA_kS,\quad S(VA_kS)=VA_kS,$$
$$(VA_kS)(VA_kS)=V^2(A_kS)(A_kS)=S$$

所以 G'是一个群,S 亦是新的群 G'的指数为 2 的不变子群.

§8.2 色 点 群

由于反对称算符 V 的存在,人们可以从原来的 32 个点群构造出新的点群.因而,可以将点群分成三类,它们统称为萨博尼可夫点群.

第一类是普通的 32 个点群,在这些群中不出现反对称操作 V 或与反对称操作 V 结合的复合操作 VR.这类点群可以描述晶体的几何对称性或铁磁晶体的对称性.对于铁磁材料,所有的磁矩均平行于(或反平行于)某个特定方向,因此,使磁矩反号的操作就不会是这种晶体的对称操作.例如,对于二维正方格子,在四个角上画上向上的箭头.这种结构具有点群 C_4 或 C_{4v}的对称性,因为,这些群的所有群元均保持磁矩向上.

第二类称为灰点群,它是由普通的 32 个点群中的某一个点群 G 的全部群元加上反对称操作 V 与点群 G 的全部群元的复合操作,即

$$M = G + VG \qquad (8.2-1)$$

显然,M 是一个群,由于点群 M 的元使空间一点可同时是黑色和白色,即使黑与白混合,因而称之为**灰点群**.由式(8.2-1)可见,灰点群 M 的阶是原来点群 G 的二倍.由 32 个点群可以构成 32 个灰点群.只有顺磁晶体及逆磁晶体有这些灰点群的对称性.

第三类萨博尼可夫群称为**黑白点群**,也就是常所说的**磁点群**或**色点群**.由式(8.1-1)定义的群 G'就是**黑白点群**,在这里统一写作群 M,即

$$M = S + V(G - S) \qquad (8.2-2)$$

其中 S 是群 G 的指数为 2 的不变子群,由式(8.2-2)可见,黑白点群 M 的阶与晶体点群 G 的阶相同.黑白点群总与晶体的磁性有关,因此,反对称操作 V 不会作为一个群元单独存在.因为,如

果黑白点群 M 中存在反对称操作 V 的话，那么，用 V 作用于一带有磁矩(或带色)的系统上而使磁矩反向(变色)，系统自身重合，再以 V 作用一次(即以 V^2 作用)系统仍重合，但这时系统的磁矩(或颜色)又一次反向(变色)了. 这个结果表明磁矩向上还是向下(或晶面是黑还是白)都使系统不变，这样的系统只能是磁矩为零(或无色)的系统. 所以，黑白点群中不含 V 而含有 VR，其中 $R\in G$. 另外，若黑白点群 M 含有群元 VR，则 R 的阶不能是奇数的. 因为，若 R 的阶是奇数 p，那么 $(VR)^p=V^p=V$ 应该是黑白点群的群元，但上面已证明为不可能. 所以，Vc_3、Vs_3 这样一些操作都不会出现在黑白点群 M 中. 此外，点群 G 中的元 R 与复合操作 VR 不能同时出现在黑白点群 M 中. 因为如果它们同为黑白点群 M 的群元，那么 $(VR)R^{-1}=V$ 也应是黑白点群中的元，但这是不允许的.

根据黑白点群的定义，可以从 32 个晶体点群将它们全部构造出来. 由于有些晶体点群有不止一个指数为 2 的正规子群(如点群 D_{2h} 的指数为 2 的正则子群有 C_{2h}、C_{2v} 及 D_2)，所以，能构造出 58 个黑白点群. 至此，描述晶体转动对称性的萨博尼可夫点群共有 122 个.

表 8.1 列出了 58 个黑白点群及其与晶体点群的对应关系. 表中的黑白点群记号用 $G(S)$，括号中的 S 是不变子群.

表 8.1　58 个黑白点群[13]

晶系	晶体点群		阶	黑白点群		A
三斜	C_1	1	1	无		无
单斜	C_i	$\bar{1}$	2	$C_i(C_1)$	$\bar{1}'$	I
	C_2	2	2	$C_2(C_1)$	$2'$	c_{2z}
	C_{1h}	m	2	$C_{1h}(C_1)$	m'	Ic_{2z}
	C_{2h}	$2/m$	4	$C_{2h}(C_2)$	$2/m'$	I
				$C_{2h}(C_{1h})$	$2'/m$	I
				$C_{2h}(C_i)$	$2'/m'$	c_{2z}

续表

晶系	晶体点群		阶	黑白点群		A
正交（斜方）	D_2	222	4	$D_2(C_2)$	$2'2'2$	c_{2x}
	C_{2v}	$2mm$	4	$C_{2v}(C_2)$	$m'm'2$	Ic_{2x}
				$C_{2v}(C_{1h})$	$m'm2'$	c_{2z}
	D_{2h}	mmm	8	$D_{2h}(D_2)$	$m'm'm'$	I
				$D_{2h}(C_{2v})$	mmm'	I
				$D_{2h}(C_{2h})$	$m'm'm$	c_{2x}
正方（四角）	C_4	4	4	$C_4(C_2)$	$4'$	c_{4z}
	S_4	$\bar{4}$	4	$S_4(C_2)$	$\bar{4}'$	Ic_{4z}^{-1}
	D_4	422	8	$D_4(C_4)$	$42'$	c_{2x}
				$D_4(D_2)$	$4'2$	c_{2xy}
	C_{4h}	$4/m$	8	$C_{4h}(C_4)$	$4/m'$	I
				$C_{4h}(S_4)$	$4'/m'$	I
				$C_{4h}(C_{2h})$	$4'/m$	c_{4z}
	C_{4v}	$4mm$	8	$C_{4v}(C_4)$	$4m'm'$	Ic_{2x}
				$C_{4v}(C_{2v})$	$4'mm'$	Ic_{2xy}
	D_{2d}	$\bar{4}2m$	8	$D_{2d}(S_4)$	$\bar{4}2'm'$	c_{2x}
				$D_{2d}(D_2)$	$\bar{4}'2m'$	Ic_{2xy}
				$D_{2d}(C_{2v})$	$\bar{4}'m2'$	c_{2xy}
	D_{4h}	$4/mmm$	16	$D_{4h}(D_4)$	$4/m'm'm'$	I
				$D_{4h}(C_{4v})$	$4/m'mm$	I
				$D_{4h}(D_{2h})$	$4'/mmm$	c_{2xy}
				$D_{4h}(D_{2d})$	$4'/m'm'm$	I
				$D_{4h}(C_{4h})$	$4/mm'm'$	c_{2x}
三角	C_3	3	3	无		无
	D_3	32	6	$D_3(C_3)$	$32'$	$c_{2x\bar{y}'}$
	C_{3v}	$3m$	6	$C_{3v}(C_3)$	$3m'$	Ic_{2y}
	S_6	$\bar{3}$	6	$S_6(C_3)$	$\bar{6}'$	Ic_{2z}
	D_{3d}	$\bar{3}m$	12	$D_{3d}(S_6)$	$\bar{6}m'2'$	$c_{2x\bar{y}'}$
				$D_{3d}(C_{3v})$	$\bar{6}'m2'$	Ic_{2z}
				$D_{3d}(D_3)$	$\bar{6}'m'2$	Ic_{2z}
六角	C_6	6	6	$C_6(C_3)$	$6'$	c_2
	C_{3h}	$\bar{6}$	6	$C_{3h}(C_3)$	$\bar{3}'$	I
	D_{3h}	$\bar{6}m2$	12	$D_{3h}(C_{3h})$	$\bar{3}m'$	$c_{2x\bar{y}'}$
				$D_{3h}(C_{3v})$	$\bar{3}'m$	I
				$D_{3h}(D_3)$	$\bar{3}'m'$	I

续表

晶系	晶体点群		阶	黑白点群		A
六角	D_6	622	12	$D_6(C_6)$	$62'2'$	$c_{2x\bar{y}'}$
				$D_6(D_3)$	$6'2'2$	c_2
	C_{6h}	$6/m$	12	$C_{6h}(C_6)$	$6/m'$	I
				$C_{6h}(S_6)$	$6'/m'$	c_2
				$C_{6h}(C_{3h})$	$6'/m$	I
	C_{6v}	$6/mm$	12	$C_{6v}(C_6)$	$6m'm'$	Ic_{2y}
				$C_{6v}(C_{3v})$	$6'm'm$	c_2
	D_{6h}	$6/mmm$	24	$D_{6h}(D_{3h})$	$6'/mmm'$	I
				$D_{6h}(D_{3d})$	$6'/m'm'm$	c_2
				$D_{6h}(D_6)$	$6/m'm'm'$	I
				$D_{6h}(C_{6v})$	$6/m'mm$	I
				$D_{6h}(C_{6h})$	$6/mm'm'$	$c_{2x\bar{y}'}$
立方	T	23	12	无		无
	T_h	$m3$	24	$T_h(T)$	$m'3$	I
	T_d	$\bar{4}3m$	24	$T_d(T)$	$\bar{4}'3m'$	Ic_{2xy}
	O	432	24	$O(T)$	$4'32'$	c_{2xy}
	O_h	$m3m$	48	$O_h(O)$	$m'3m'$	I
				$O_h(T_d)$	$m'3m$	I
				$O_h(T_h)$	$m3m'$	c_{2xy}

§8.3 色空间群

如果将反对称操作 V 与空间群 G 联系起来,可以构造出四类萨博尼可夫空间群,这些群共 1651 个[13].

第一类是普通的 230 个空间群 G,这种群亦称**费德罗夫(Fedorov)空间群**.在这些群中并不出现反对称操作 V.

第二类是**灰空间群 M**,其定义为

$$M = G + VG \tag{8.3-1}$$

其中 G 是任一个费德罗夫空间群,因此也有 230 个,从灰空间群的定义可见,它是一个直积群,即

$$M = G \otimes G^V \tag{8.3-2}$$

其中群 G^V 是由两个群元 E 及 V 组成的群.

在灰空间群中,由于出现反对称操作 V,这就要求在晶体内同一点具有大小相等、方向相反的磁矩,这样,在晶体各处都不可能出现瞬时磁矩,所以,晶体表现为逆磁性;或者晶体具有瞬时磁矩,但这些磁矩的方向却是混乱分布的,所以,晶体中处处的平均磁矩为零.这种晶体表现为顺磁体.上述分析表明,灰空间群可以描述顺磁、逆磁晶体的对称性.

第三类萨博尼可夫空间群是这样定义的:

$$M = S + V(G - S) \tag{8.3-3}$$

式中 S 是指数为2的费德罗夫空间群 G 的不变子群,它的平移子群 T 与空间群 G 的相同,在 $(G - S)$ 中并不出现纯平移算符,在群 M 中不会单独出现反对称算符 V. 由于空间群 G 可以有不止一个指数为2的不变子群,故可由230个空间群构造出674个第三类萨博尼可夫空间群.这些空间群可以描述铁磁与反铁磁晶体的对称性.

在介绍第四类萨博尼可夫空间群之前,先介绍**黑白布拉维格**的导出.如图8.3所示,若普通的立方格子的格点是黑色的,而每个原胞的体心却是白色的格点,这样就得到黑白立方布拉维格 P_I. 可见,黑白立方布拉维格是由黑、白两个普通的简立方晶格相互平移一个矢量 $t_0 = \frac{1}{2}(t_1 + t_2 + t_3)$ 而成,其中 t_1、t_2 及 t_3 是沿立方体的三个棱的单位矢量.普通的立方晶体的对称操作必仍是黑白立方晶体的对称操作,同时,每一个这样的操作与 $V\{E|t_0\}$ 组成的复合操作,也必为黑白立方晶格的对称操作.从14个普通的布拉维格可以导出

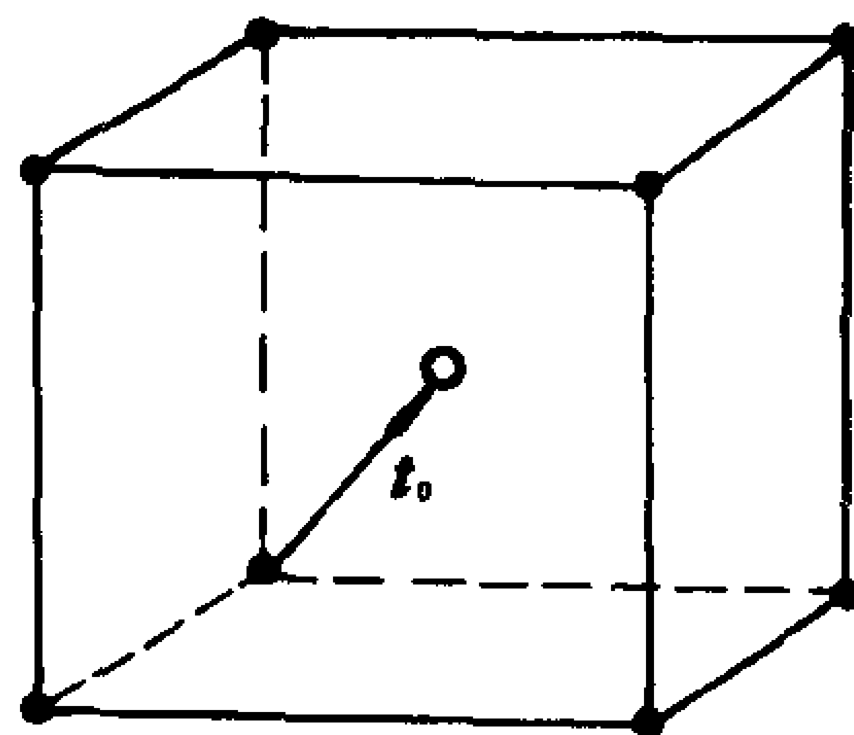
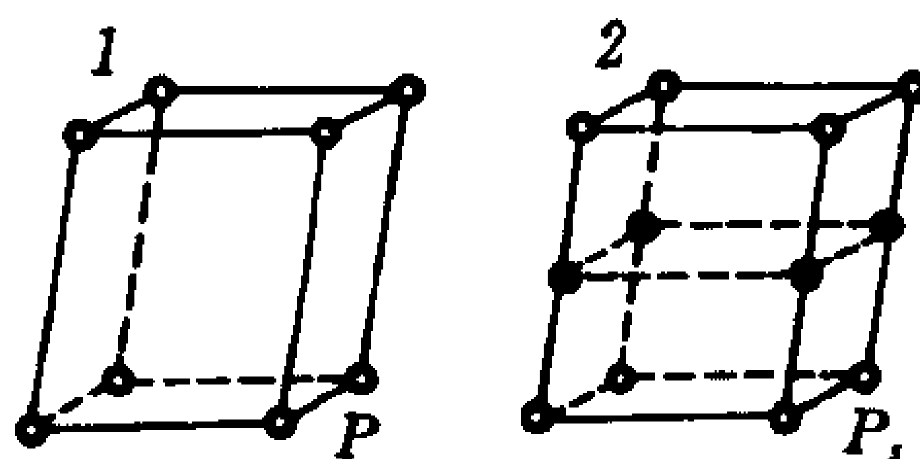
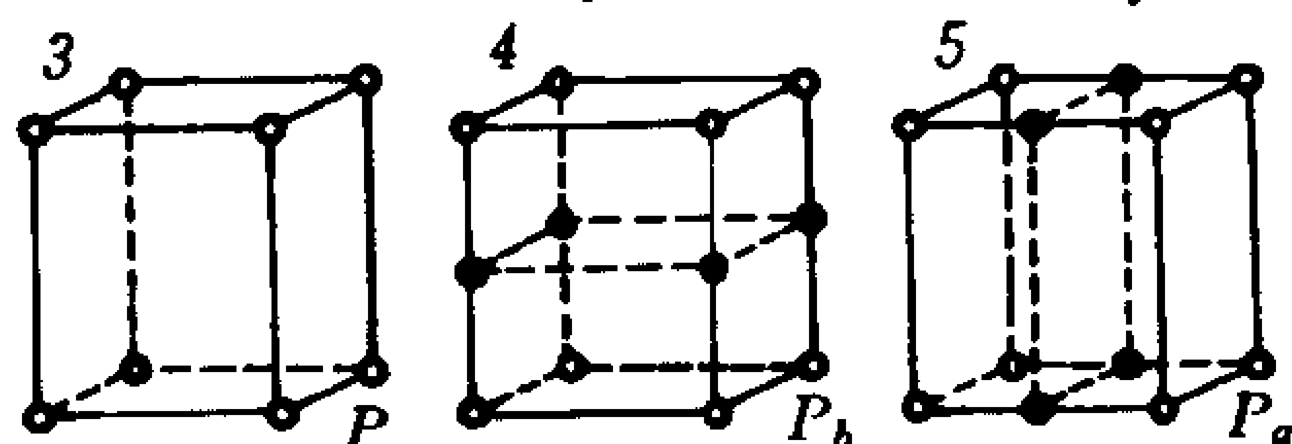


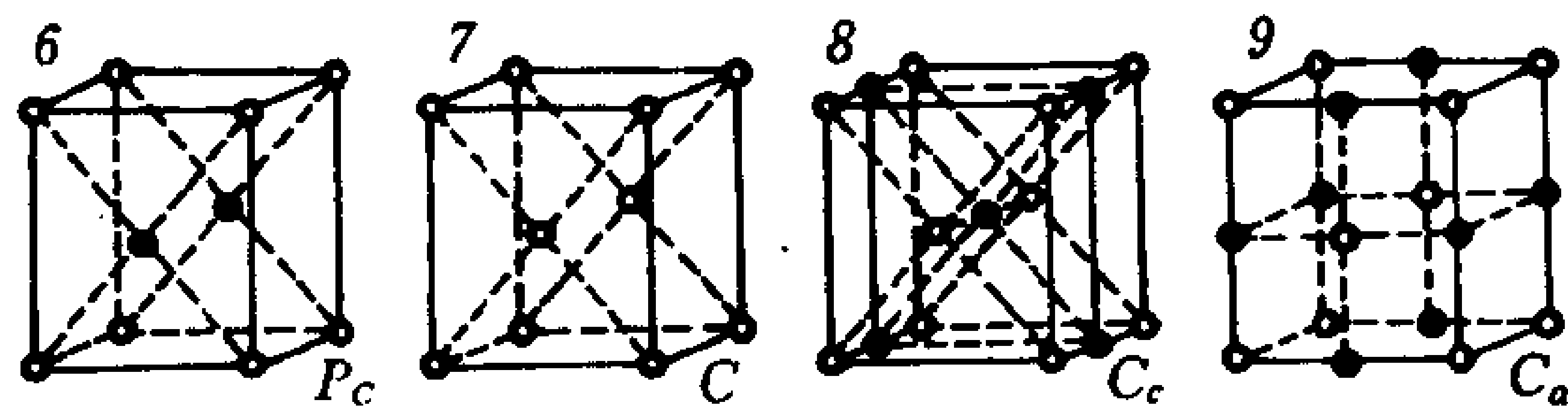
图8.3 黑白布拉维格的单胞

三斜晶系

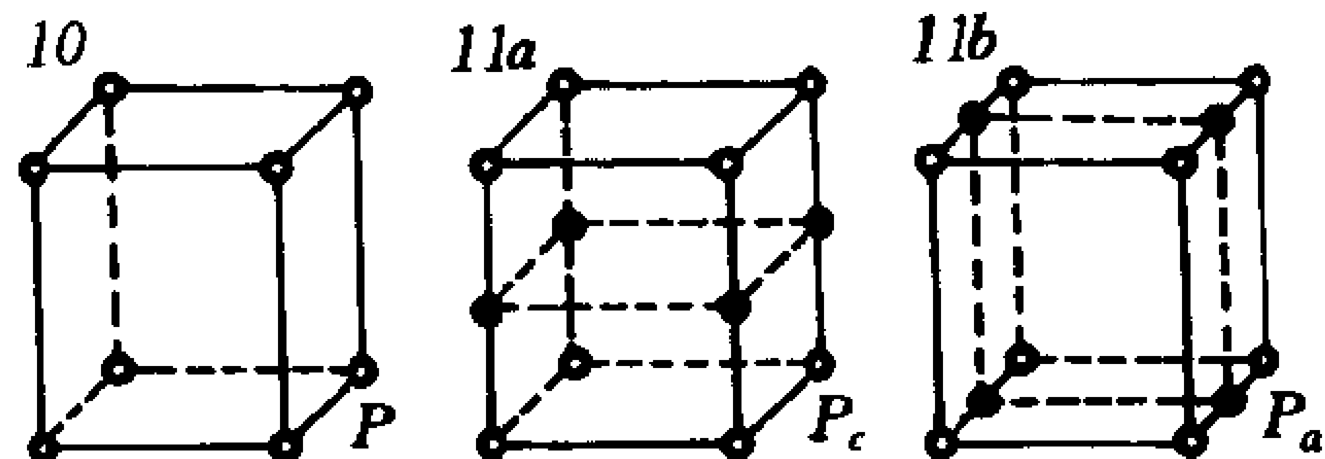


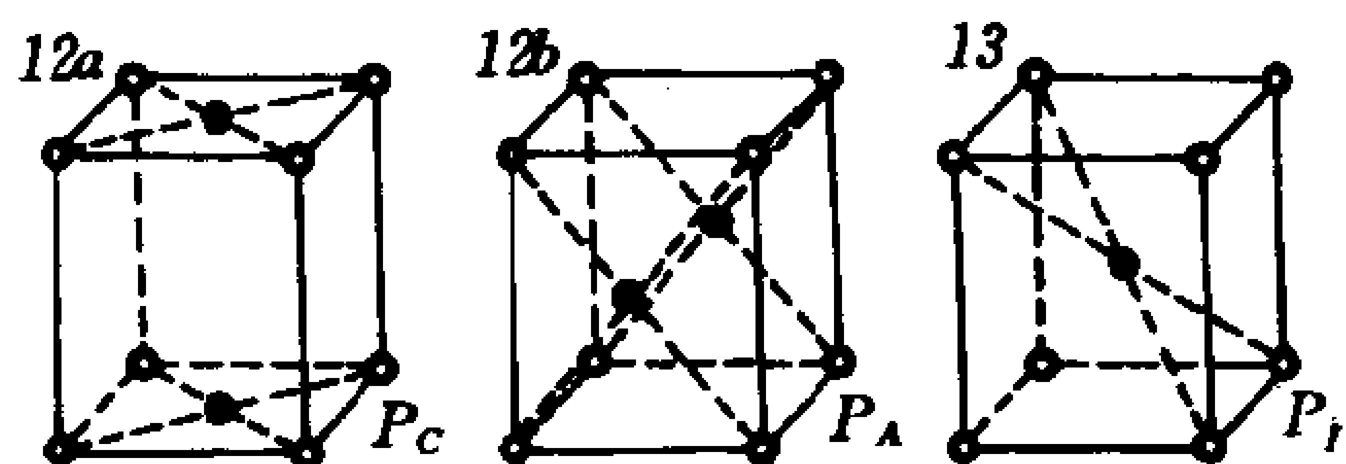
单斜晶系

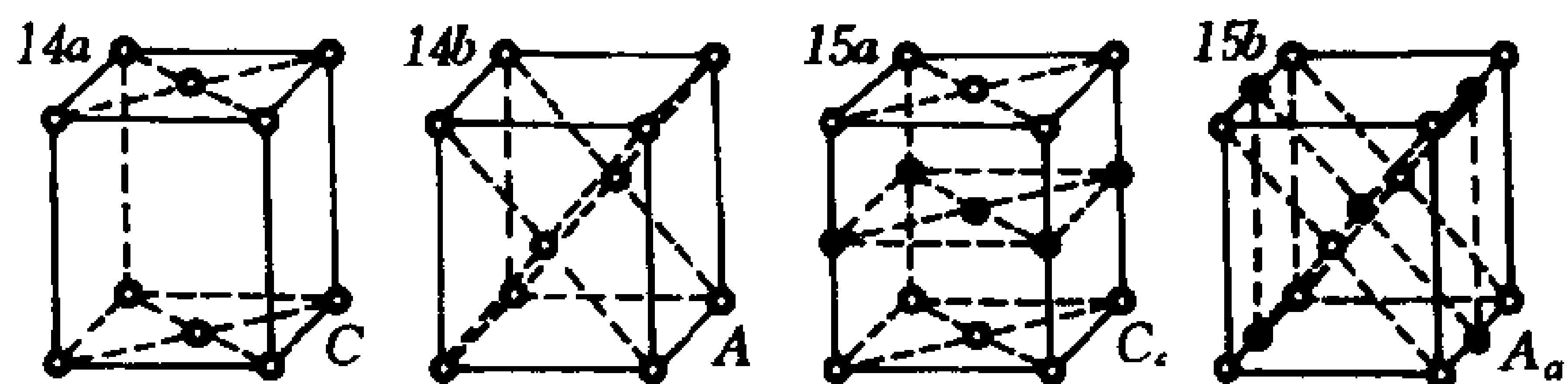


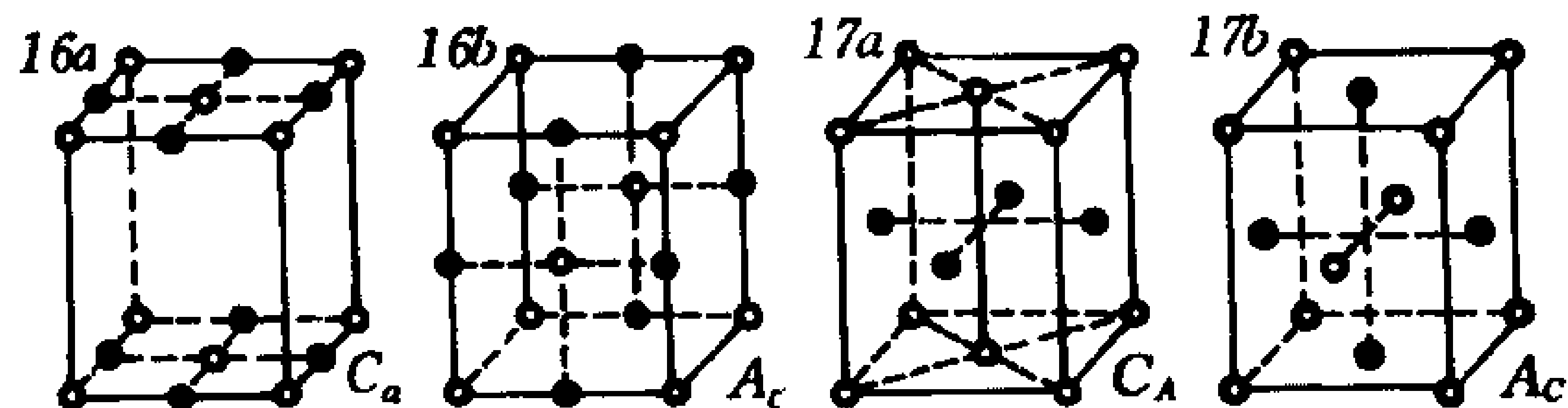


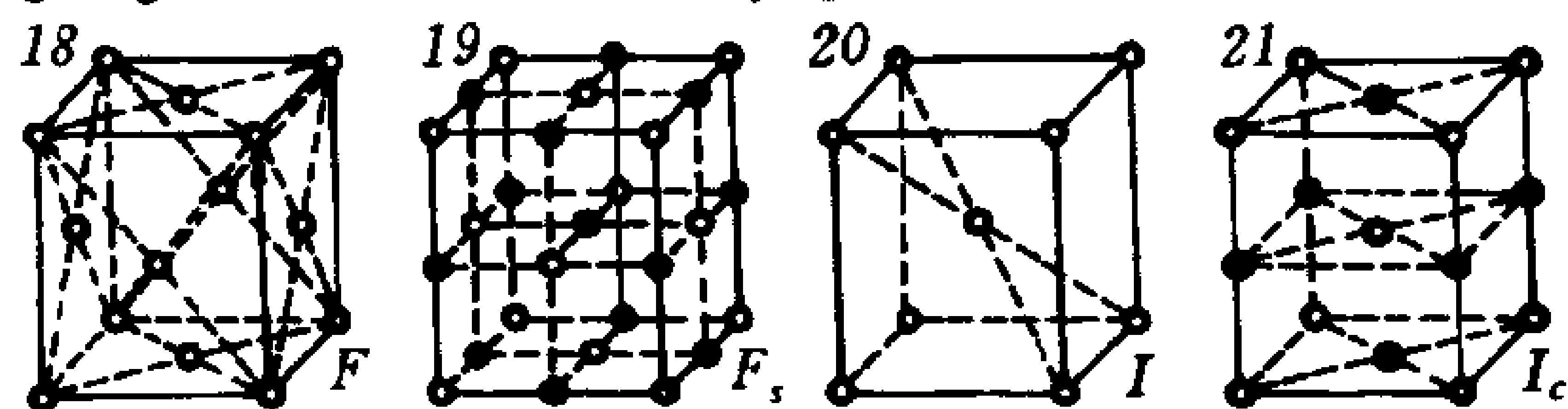
正交晶系











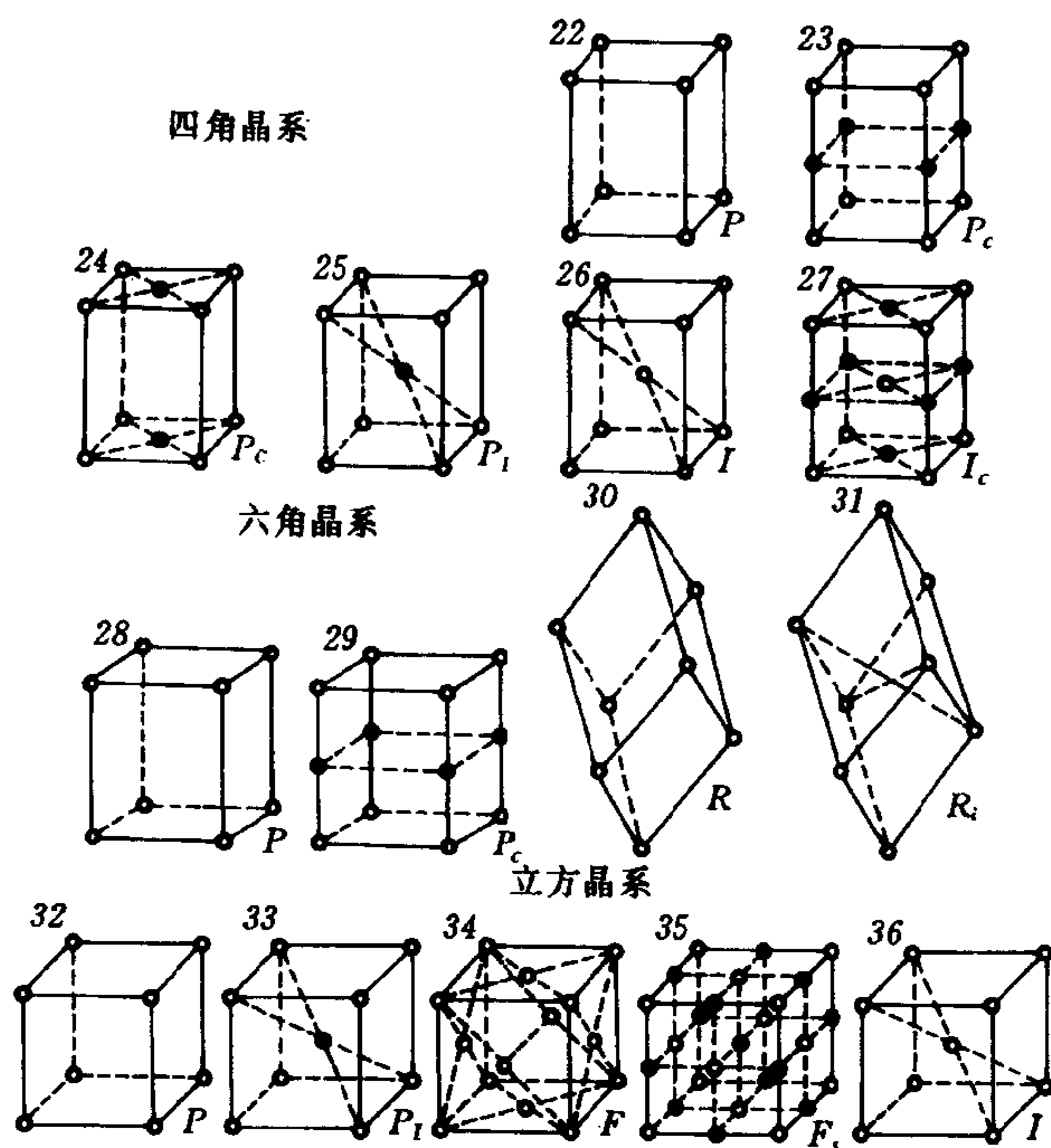


图 8.4 黑白布拉维格[13]

22 个黑白布拉维格,这 36 个布拉维格可统称之为**黑白布拉维格**,列于图 8.4.

从普通的布拉维格导出黑白布拉维格时,原来的晶格不同,所得的位移矢量 t_0 亦不同.表 8.2 给出了不同的晶系中黑白布拉维格的平移矢量 t_0.

表 8.2 平移矢量 t_0

晶系	原来的晶格	黑白晶格	t_0
三斜	$P(\Gamma_1)$	P_s	$\frac{1}{2}t_1$
单斜	$P(\Gamma_m)$	P_b	$\frac{1}{2}t_3$
		P_a	$\frac{1}{2}t_2$
		P_C	$\frac{1}{2}(t_2+t_3)$

续表

晶系	原来的晶格	黑白晶格	t_0
单斜	$C(\Gamma_m^b)$	C_c	$\frac{1}{2}t_1$
		C_a	$\frac{1}{2}(t_2+t_3)$
正交	$P(\Gamma_0)$	P_c	$\frac{1}{2}t_3$
		$[P_a$	$\frac{1}{2}t_2]$
		P_C	$\frac{1}{2}(t_1+t_2)$
		$[P_A$	$\frac{1}{2}(t_1+t_2)]$
		P_I	$\frac{1}{2}(t_1+t_3)$
正交	$C(\Gamma_0^b)$	C_c	$\frac{1}{2}t_3$
		C_a	$\frac{1}{2}(t_1+t_2)$
		C_A	$\frac{1}{2}(t_1+t_2+t_3)$
	$[A(\Gamma_c^b)]$	$[A_a$	$\frac{1}{2}t_2]$
		$[A_c$	$\frac{1}{2}(t_1+t_3)]$
		$[A_C$	$\frac{1}{2}(t_1+t_2+t_3)]$
正交	$F(\Gamma_0)$	F_s	$\frac{1}{2}(t_1+t_2+t_3)$
正交	$I(\Gamma_0^v)$	I_c	$\frac{1}{2}(t_1+t_2)$
四角	$P(\Gamma_a)$	P_c	$\frac{1}{2}t_3$
		P_C	$\frac{1}{2}(t_1+t_2)$
		P_I	$\frac{1}{2}(t_1+t_2+t_3)$
四角	$I(\Gamma_a^v)$	I_c	$\frac{1}{2}(t_1+t_2)$
四角	$R(\Gamma_m)$	R_1	$\frac{1}{2}(t_1+t_2+t_3)$
六角	$R(\Gamma_n)$	P_c	$\frac{1}{2}t_3$
立方	$P(\Gamma_c)$	P_I	$\frac{1}{2}(t_1+t_2+t_3)$
立方	$F(\Gamma_c^f)$	F_s	$\frac{1}{2}(t_1+t_2+t_3)$
立方	$I(\Gamma_c^v)$		

表中的 t_1、t_2 及 t_3 是基矢，对不同的晶系是不同的，在一般固体物理书中可以查到.

第四类萨博尼可夫空间群定义为

$$M = G + V\{E \mid t_0\}G \qquad (8.3-4)$$

式中 G 是费德罗夫空间群，t_0 是导出黑白布拉维格引入的平移矢量.

每一个普通的(即费德罗夫)空间群 G 都相应于某一种普通的布拉维格，若这种布拉维格可以导出 X 种黑白布拉维格，则必有 X 个第四类萨博尼可夫空间群. 例如四角晶系的空间群 $P4_122$ 是与简单四方布拉维格 P 相应，而从布拉维格 P 可以导出三种黑白布拉维格 P_c、P_C 及 P_I，所以，从普通的空间群 $P4_122$ 可以得到三个第四类萨博尼可夫空间群 P_c4_122，P_C4_122 及 P_I4_122.

在定义第三、第四类萨博尼可夫空间群时，若 G 是普通的二维空间群，S 是二维空间群 G 的正规子群，就得到两类**二维色空间群**，第一类是由黑白点群与普通的二维布拉维格组成的，这类群有 26 个. 第二类是由普通点群与黑白二维布拉维格组成的，这种群共有 20 个. 所以，二维色空间群共有 46 个. 图 8.5 示出二维黑白布拉维格(不包括普通的二维布拉维格)，它们可以从三维的黑白布拉维格压扁而得到.

表 8.3 第一类二维色空间群[15]

晶系	晶格类型	平面	二维色空间群
斜形	P	(001)	$2'$
		(100)	m', a'
	I	(100)	m'
矩形	P	(001)	$2'mm'$, $2m'm'$
			$2'ab'$, $2a'b'$
			$2'am'$, $2'a'm$, $2a'm'$
	C	(001)	$2'mm'$, $2m'm'$
四方形	P^*	(001)	$4'$
			$4'mm'$, $4m'm'$
			$4'am'$, $4'a'm$, $4a'm'$

续表

晶系	晶格类型	平面	二维色空间群
六角形	P^*	(0001)	$6'$
		(0001)	$3m'I$
		(0001)	$3Im'$
		(0001)	$6'mm'$,$6m'm'$

* 表示还存在另外两个第一类色空间群 $P4'm'm$ 及 $P6'm'm$

表 8.4　第二类二维色空间群[15]

晶系	晶格类型	平面	二维色空间群
斜形	P_a	(001)	I,2
	P_c	(100)	m^*,a^*
矩形	P_c	(100)	m,a
		(100)	$2mm$,$2am^*$,$2ab$
	P_c	(001)	m,a
		(001)	$2mm$,$2am$,$2ab$
	C_a	(001)	m,$2mm$
四方形	P_c	(001)	4
		(001)	$4mm$,$4am$

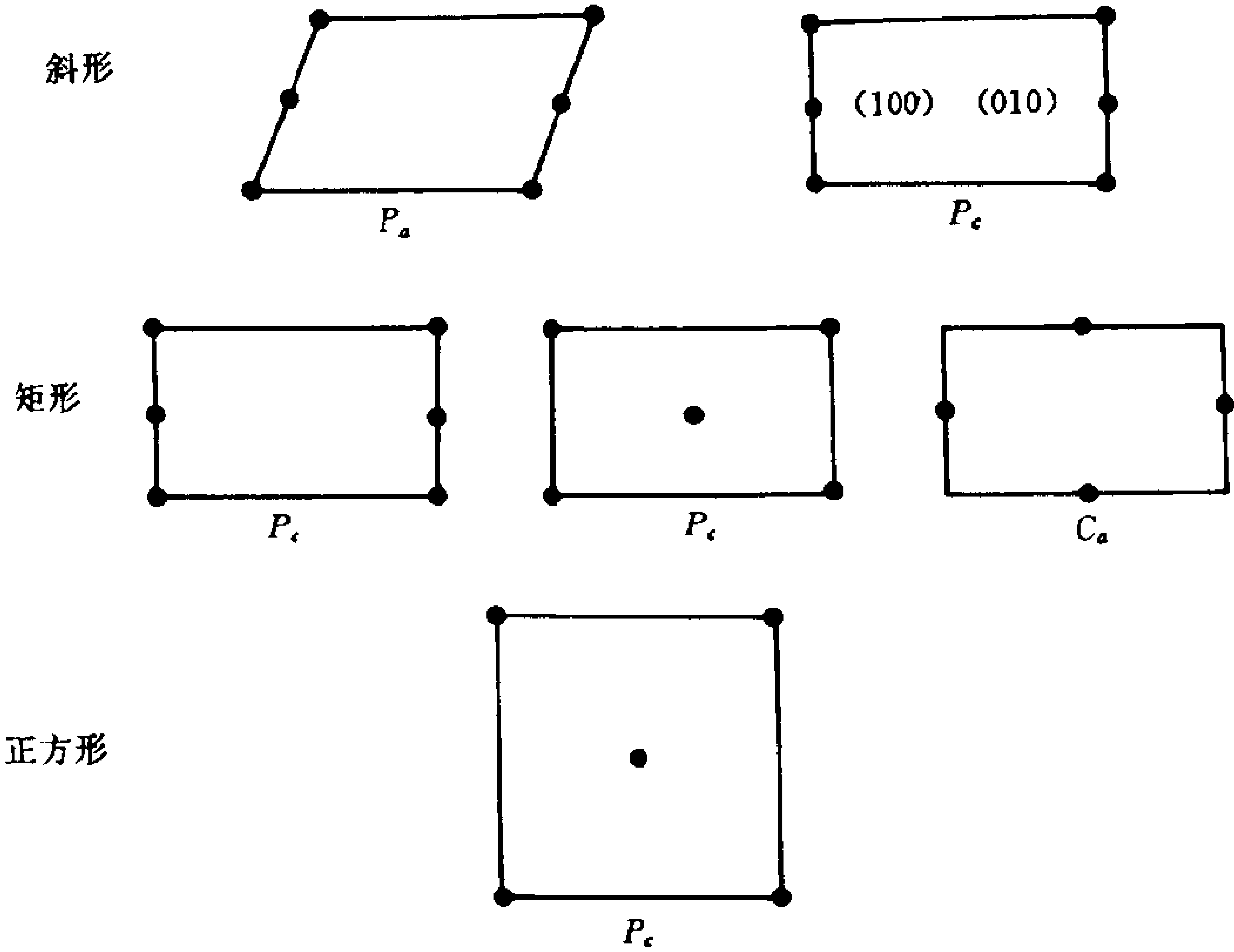


图 8.5　二维黑白布拉维格子

§8.4 共 表 示

在第二、第三及第四类萨博尼可夫群(点群或空间群)中含有反线性、反幺正(为简便以后仅说反幺正)的群元,因而是个非幺正群.它们的表示称为**共表示**.下面研究有一半反幺正群元的群 M 的共表示,这种群可以表为

$$M = S + AS \tag{8.4-1}$$

其中 S 是群 M 的指数为 2 的幺正的不变子群,A 是反幺正群元,所以,陪集 AS 中的元都是反幺正的.第二、第三及第四类萨博尼可夫群都可表成上面的形式,因此,研究这种群的共表示具有普遍的意义.

共表示的导出 令 Γ_S 是幺正的不变子群 S 的 l 维幺正不可约表示,其基函数是 ψ_1、ψ_2、…、ψ_l.群 S 中的任意元 R 作用于某基矢 ψ_i 上得

$$P_R\psi_i = \sum_{j=1}^{l}\psi_j\Gamma(R)_{ji} \tag{8.4-2}$$

如果将基函数集表为 $<\psi| = <\psi_1, \psi_2, \cdots, \psi_l|$,则

$$P_R<\psi| = <\psi|\boldsymbol{\Gamma}(R) \tag{8.4-3}$$

若以群中的反幺正群元 A 作用于幺正的不可约表示 Γ_S 的基函数 $<\psi|$ 上,就得到另一套函数 $<\varphi|$,即

$$P_A<\psi| = <\varphi| \tag{8.4-4}$$

其中 $<\varphi| = <\varphi_1, \varphi_2, \cdots, \varphi_k|$.下面证明:以函数集 $<\psi|$ 及 $<\varphi|$ 为基的矢量空间,在群 M 的作用下是不变的.这表明,函数集 $<\psi|$ 及 $<\varphi|$ 可作为群 M 的一个表示的基函数.

先考虑不变子群 S 中任一幺正群元 R 对函数集 $<\psi|$ 及 $<\varphi|$

的作用，其中，对$<\psi|$的作用已由式(8.4-3)给出.

$$\begin{aligned}P_R<\varphi| &= P_RP_A<\psi| = P_AP_{A^{-1}}P_RP_A<\psi| \\ &= P_AP_{A^{-1}RA}<\psi| \\ &= P_A<\psi|\boldsymbol{\Gamma}(A^{-1}RA) \\ &= <\varphi|\boldsymbol{\Gamma}(A^{-1}RA)^* \end{aligned} \qquad (8.4-5)$$

上式最后两步是利用了 $A^{-1}RA\in S$ 及 A 的反线性的性质. 从式(8.4-3)及(8.4-5)得

$$P_R<\psi,\varphi| = <\psi,\varphi|\begin{bmatrix}\boldsymbol{\Gamma}(R) & 0 \\ 0 & \boldsymbol{\Gamma}(A^{-1}RA)^*\end{bmatrix} \qquad (8.4-6)$$

对幺正子群 S 的所有群元成立.

现在考虑群 M 的反幺正群元 $B=AR$ 对函数集的作用.

$$\begin{aligned}P_B<\psi| &= P_{AR}<\psi| = P_A<\psi|\boldsymbol{\Gamma}(R) = <\varphi|\boldsymbol{\Gamma}(R)^* \\ &= <\varphi|\boldsymbol{\Gamma}(A^{-1}B)^* \end{aligned} \qquad (8.4-7)$$

$$P_B<\psi| = P_BP_A<\psi| = P_{BA}<\psi| = <\psi|\boldsymbol{\Gamma}(BA) \qquad (8.4-8)$$

最后一步是利用了 $BA=ARA\in S$，由此得

$$P_B<\psi,\varphi| = <\psi,\varphi|\begin{bmatrix}0 & \boldsymbol{\Gamma}(BA) \\ \boldsymbol{\Gamma}(A^{-1}B)^* & 0\end{bmatrix} \qquad (8.4-9)$$

这样，就证明了函数集$<\psi,\varphi|$在群 M 作用下的不变性. 应用上面的结果，可以得到形如下式的矩阵集 D_M，其中

$$\left.\begin{aligned}\boldsymbol{D}(R) &= \begin{bmatrix}\boldsymbol{\Gamma}(R) & 0 \\ 0 & \boldsymbol{\Gamma}(A^{-1}RA)^*\end{bmatrix} \text{对所有 } R\in S \\ \boldsymbol{D}(B) &= \begin{bmatrix}0 & \boldsymbol{\Gamma}(BA) \\ \boldsymbol{\Gamma}(A^{-1}B)^* & 0\end{bmatrix} \text{对所有 } B\in AS\end{aligned}\right\} \qquad (8.4-10)$$

这些矩阵集就称为非幺正群 M 的从子群 S 的不可约表示 Γ_S 导出的共表示，这个共表示可记作 $D\Gamma$ 表示. 共表示 $D\Gamma$ 的表示矩

阵$\boldsymbol{D}(R)$是幺正矩阵.

由式(8.4－6)及(8.4－9)可以得到共表示 $D\Gamma$ 的矩阵满足的方程为

$$\left.\begin{array}{ll}\boldsymbol{D}(R)\boldsymbol{D}(U)=\boldsymbol{D}(RU) & \\ \boldsymbol{D}(R)\boldsymbol{D}(B)=\boldsymbol{D}(RB) & 当\ R、U\in S \\ \boldsymbol{D}(B)\boldsymbol{D}^*(R)=\boldsymbol{D}(BR) & 当\ B、C\in AS \\ \boldsymbol{D}(B)\boldsymbol{D}^*(C)=\boldsymbol{D}(BC) & \end{array}\right\} \qquad (8.4-11)$$

上面的方程表明,共表示矩阵的乘积并不都服从幺正群的表示矩阵乘积的方程 $\boldsymbol{D}(R)\boldsymbol{D}(U)=\boldsymbol{D}(RU)$.仅当乘积中的第一个群元来自子群 S 时,才能满足这个方程,而当乘积中的第一个群元来自陪集 AS 时,第二个群元的共表示矩阵必须取复共轭.因此,非幺正群 M 与共表示 $D\Gamma$ 不存在同态关系.

如果存在一个幺正矩阵 $\boldsymbol{U}$,使得群 M 的两个共表示矩阵$\boldsymbol{D}$及$\boldsymbol{D}'$满足

$$\left.\begin{array}{ll}\boldsymbol{D}'(R)=\boldsymbol{U}^{-1}\boldsymbol{D}(R)\boldsymbol{U} & 对所有\ R\in S \\ \boldsymbol{D}'(B)=\boldsymbol{U}^{-1}\boldsymbol{D}(B)\boldsymbol{U}^* & 对所有\ B\in AS\end{array}\right\} \qquad (8.4-12)$$

那么,群 M 的两个共表示就是幺正等价的.

非幺正群 $M=S+AS$ 中,A 是个陪集代表元,它的选择不是唯一的,例如选择另一个反幺正元 A'作为陪集代表元,其中 $A'=TA,T\in S$.这时,共表示的基函数不是$<\psi,\varphi|$而是$<\psi,\varphi'|$,$<\varphi'|=P_{A'}<\psi|$,但

$$\begin{aligned}<\varphi'|&=P_TP_A<\psi|=P_T<\psi|=P_AP_{A^{-1}TA}<\psi|\\&=P_A<\psi|\boldsymbol{\Gamma}(A^{-1}TA)=<\varphi|\boldsymbol{\Gamma}(A^{-1}TA)^*\end{aligned}$$

可见,

$$<\psi,\varphi'|=<\psi,\varphi|\boldsymbol{U}$$

其中

$$\boldsymbol{U}=\begin{bmatrix}1 & 0\\ 0 & \boldsymbol{\Gamma}(A^{-1}TA)^*\end{bmatrix} \qquad (8.4-13)$$

U 是个幺正矩阵.这表明函数集$\langle\psi,\varphi|$及$\langle\psi,\varphi'|$仅差一个幺正变换.

以非幺正群 M 的群元作用于函数集$\langle\psi,\varphi'|$,得

$$P_R\langle\psi,\varphi'|=\langle\psi,\varphi'|\boldsymbol{D}'(R)=\langle\psi,\varphi|\boldsymbol{UD}'(R),$$

另一方面,由式(8.4－13)得

$$P_R\langle\psi,\varphi'|=P_R\langle\psi,\varphi|\boldsymbol{U}=\langle\psi,\varphi|\boldsymbol{D}(R)\boldsymbol{U}$$

于是,

$$\boldsymbol{D}'(R)=\boldsymbol{U}^{-1}\boldsymbol{D}(R)\boldsymbol{U} \tag{8.4－14}$$

$$P_B\langle\psi,\varphi'|=\langle\psi,\varphi'|\boldsymbol{D}'(B)=\langle\psi,\varphi|\boldsymbol{UD}'(B)$$

而 $$P_B\langle\psi,\varphi'|=P_B\langle\psi,\varphi|\boldsymbol{U}=\langle\psi,\varphi|\boldsymbol{D}(B)\boldsymbol{U}^*$$

最后一步用到了群元 B 的反线性性质.于是,

$$\boldsymbol{D}'(B)=\boldsymbol{U}^{-1}\boldsymbol{D}(B)\boldsymbol{U}^* \tag{8.4－15}$$

可见,群 M 的两个共表示矩阵$\boldsymbol{D}$及$\boldsymbol{D}'$是幺正等价的.因此,在群 M 中如何选择反幺正算符A 是无关重要的,因为不同的选择,所得到的共表示是等价的.

共表示的可约性与幺正群 G 的普通表示是一样的,即如果群 M 的共表示$D\Gamma$ 幺正等价于一个所有群元的表示矩阵都具有相同块状结构的共表示 $D'\Gamma$,那么,共表示 $D\Gamma$ 就是可约的,否则就是不可约的.由于群 M 的共表示$D\Gamma$ 是从子群S 的不可约表示导出的,所以,共表示 $D\Gamma$ 的可约性直接与不可约表示Γ_S 有关.

共表示可约性的判据 非幺正群 $M=S+AS$ 的共表示 $D\Gamma$ 的可约性,可以通过其幺正子群 S 的不可约表示Γ_S 的特性来进行判断.判据的内容是:

(1) 若 $\boldsymbol{\Gamma}(R)$与 $\boldsymbol{\Gamma}(A^{-1}RA)^*$不等价,则从 Γ_S 导出的共表示 $D\Gamma$ 是不可约的;

(2) 若 $\boldsymbol{\Gamma}(R)=\boldsymbol{C\Gamma}(A^{-1}RA)^*\boldsymbol{C}^{-1}$, $\quad\forall R\in S$ 成立,则当

$CC^* = \boldsymbol{\Gamma}(A^2)$时，$D\Gamma$ 是可约的；

$CC^* = -\boldsymbol{\Gamma}(A^2)$时，$D\Gamma$ 是不可约的.

证明: (1) 现在证明，当 Γ_S 不等价于 Γ_S^* 时，从 Γ_S 导出的群 M 的共表示 $D\Gamma$ 是不可约的.

如果共表示 $D\Gamma$ 是可约的，那么必然存在一个幺正矩阵 $\boldsymbol{U}$ 使共表示矩阵 $\boldsymbol{D}(R)$变成块状对角的形式，即

$$D'(R) = \left[\begin{array}{c:c} \boldsymbol{X}(R) & 0 \\ \hdashline 0 & \boldsymbol{Y}(R) \end{array}\right]$$

令

$$\boldsymbol{U}^{-1} = \left[\begin{array}{c:c} \boldsymbol{a} & \boldsymbol{b} \\ \hdashline \boldsymbol{c} & \boldsymbol{d} \end{array}\right] \qquad (8.4-16)$$

由式(8.4-10)及(8.4-11)得

$$\begin{bmatrix} \boldsymbol{a} & \boldsymbol{b} \\ \boldsymbol{c} & \boldsymbol{d} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \boldsymbol{\Gamma}(R) & 0 \\ 0 & \boldsymbol{\Gamma}(A^{-1}RA)^* \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \boldsymbol{X}(R) & 0 \\ 0 & \boldsymbol{Y}(R) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \boldsymbol{a} & \boldsymbol{b} \\ \boldsymbol{c} & \boldsymbol{d} \end{bmatrix}$$

或

$$\begin{bmatrix} \boldsymbol{a}\boldsymbol{\Gamma}(R) & \boldsymbol{b}\boldsymbol{\Gamma}(A^{-1}RA)^* \\ \boldsymbol{c}\boldsymbol{\Gamma}(R) & \boldsymbol{d}\boldsymbol{\Gamma}(A^{-1}RA)^* \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \boldsymbol{X}(R)\boldsymbol{a} & \boldsymbol{X}(R)\boldsymbol{b} \\ \boldsymbol{Y}(R)\boldsymbol{c} & \boldsymbol{Y}(R)\boldsymbol{d} \end{bmatrix} \qquad (8.4-17)$$

从上式可以得到

$$\boldsymbol{a}\boldsymbol{\Gamma}(R) = \boldsymbol{X}(R)\boldsymbol{a}\text{，所以 } \boldsymbol{\Gamma}(R) = \boldsymbol{a}^{-1}\boldsymbol{X}(R)\boldsymbol{a}$$

$$\boldsymbol{b}\boldsymbol{\Gamma}(A^{-1}RA)^* = \boldsymbol{X}(R)\boldsymbol{b} = \boldsymbol{a}\boldsymbol{\Gamma}(R)\boldsymbol{a}^{-1}\boldsymbol{b}$$

所以，

$$\boldsymbol{a}^{-1}\boldsymbol{b}\boldsymbol{\Gamma}(A^{-1}RA)^* = \boldsymbol{\Gamma}(R)\boldsymbol{a}^{-1}\boldsymbol{b}$$

由于 $\boldsymbol{\Gamma}(R)$与 $\boldsymbol{\Gamma}(A^{-1}RA)^*$ 是不等价的，所以，上式的 $\boldsymbol{a}^{-1}\boldsymbol{b} = 0$，但因 $\boldsymbol{\Gamma}(R) = \boldsymbol{a}^{-1}\boldsymbol{X}(R)\boldsymbol{a}$，故

$$\boldsymbol{a} \neq 0, \boldsymbol{b}=0 \tag{8.4-18}$$

由式(8.4－17)可得

$\boldsymbol{c}\boldsymbol{\Gamma}(R)=\boldsymbol{Y}(R)\boldsymbol{c}$，所以 $\boldsymbol{\Gamma}(R)=\boldsymbol{c}^{-1}\boldsymbol{Y}(R)\boldsymbol{c}$.

$\boldsymbol{d}\boldsymbol{\Gamma}(A^{-1}RA)^{*}=\boldsymbol{Y}(R)\boldsymbol{d}$，所以 $\boldsymbol{Y}(R)=\boldsymbol{d}\boldsymbol{\Gamma}(A^{-1}RA)^{*}\boldsymbol{d}^{-1}$，

以此代入上式，得

$$\boldsymbol{\Gamma}(R)=\boldsymbol{c}^{-1}\boldsymbol{d}\boldsymbol{\Gamma}(A^{-1}RA)^{*}\boldsymbol{d}^{-1}\boldsymbol{c}$$

由于 Γ_S 与 Γ_S^* 不等价，所以 $\boldsymbol{d}^{-1}\boldsymbol{c}=0$. 这有两种可能，即

$$\det \boldsymbol{d} \neq 0, \det \boldsymbol{c}=0$$

或

$$\det \boldsymbol{c} \neq 0, \det \boldsymbol{d}=0$$

相应于这两种情况，及式(8.4－18)，由式(8.4－16)得

$$\boldsymbol{U}^{-1}=\begin{bmatrix} \boldsymbol{a} & 0 \\ \boldsymbol{c} & 0 \end{bmatrix}, \qquad \det \boldsymbol{U}^{-1}=0$$

因此不存在非奇异的幺正矩阵 $\boldsymbol{U}$.

或

$$\boldsymbol{U}^{-1}=\begin{bmatrix} \boldsymbol{a} & 0 \\ 0 & \boldsymbol{d} \end{bmatrix}, \qquad \det \boldsymbol{U}^{-1} \neq 0$$

这样选取的 $\boldsymbol{U}^{-1}$ 可以使 $\boldsymbol{D}(R)(R\in S)$ 成为块对角的形式，但却不能使 $\boldsymbol{D}(B)(B\in AS)$ 对角化，因为

$$\begin{bmatrix} \boldsymbol{a} & 0 \\ 0 & \boldsymbol{d} \end{bmatrix}\begin{bmatrix} 0 & \boldsymbol{\Gamma}(BA) \\ \boldsymbol{\Gamma}(A^{-1}B)^{*} & 0 \end{bmatrix}\begin{bmatrix} \boldsymbol{a}^{*} & 0 \\ 0 & \boldsymbol{d}^{*} \end{bmatrix}$$
$$=\begin{bmatrix} 0 & \boldsymbol{a}\boldsymbol{\Gamma}(BA)\boldsymbol{d}^{*} \\ \boldsymbol{d}\boldsymbol{\Gamma}(A^{-1}B)^{*}\boldsymbol{a}^{*} & 0 \end{bmatrix}$$

因此，当 Γ_S 与 Γ_S^* 不等价时，从 Γ_S 导出的群 M 的共表示 $D\Gamma$ 就是不可约的.

(2) 若 $\boldsymbol{\Gamma}(R)$与 $\boldsymbol{\Gamma}(A^{-1}RA)^*$ 等价，那么，必存在一个幺正矩阵 $\boldsymbol{C}$，使

$$\boldsymbol{\Gamma}(R)=\boldsymbol{C}\boldsymbol{\Gamma}(A^{-1}RA)^*\boldsymbol{C}^{-1} \tag{8.4-19}$$

取其复共轭，有

$$\boldsymbol{\Gamma}(R)^*=\boldsymbol{C}^*\boldsymbol{\Gamma}(A^{-1}RA)\boldsymbol{C}^{-1*} \tag{8.4-20}$$

由于 $A^{-1}RA\in S$，所以，亦应满足上式，即

$$\begin{aligned}\boldsymbol{\Gamma}(A^{-1}RA)^* &= \boldsymbol{C}^*\boldsymbol{\Gamma}(A^{-2}RA^2)\boldsymbol{C}^{-1*}\\ &= \boldsymbol{C}^*\boldsymbol{\Gamma}(A^{-2})\boldsymbol{\Gamma}(R)\boldsymbol{\Gamma}(A^2)\boldsymbol{C}^{-1*}\end{aligned}$$

以此代入式(8.4-19)，得

$$\boldsymbol{\Gamma}(R)=\boldsymbol{C}\boldsymbol{C}^*\boldsymbol{\Gamma}(A^2)^{-1}\boldsymbol{\Gamma}(R)\boldsymbol{\Gamma}(A^2)\boldsymbol{C}^{-1*}\boldsymbol{C}^{-1}$$

以 $\boldsymbol{C}\boldsymbol{C}^*\boldsymbol{\Gamma}(A^2)^{-1}$右乘上式，得

$$\boldsymbol{\Gamma}(R)\boldsymbol{C}\boldsymbol{C}^*\boldsymbol{\Gamma}(A^2)^{-1}=\boldsymbol{C}\boldsymbol{C}^*\boldsymbol{\Gamma}(A^2)^{-1}\boldsymbol{\Gamma}(R)$$

上式对所有 $R\in S$ 成立. 由于 Γ_S 是不可约表示，根据舒尔引理得

$$\boldsymbol{C}\boldsymbol{C}^*\boldsymbol{\Gamma}(A^2)^{-1}=\lambda\boldsymbol{I}_0 \tag{8.4-21}$$

式中 λ 是常数，$\boldsymbol{I}_0$ 是单位矩阵. 由上式得

$$\boldsymbol{C}\boldsymbol{C}^*=\lambda\boldsymbol{\Gamma}(A^2)$$

或

$$\boldsymbol{\Gamma}(A^2)=\frac{\boldsymbol{C}\boldsymbol{C}^*}{\lambda} \tag{8.4-22}$$

取其复共轭，得

$$\boldsymbol{\Gamma}(A^2)^*=\frac{\boldsymbol{C}^*\boldsymbol{C}}{\lambda^*} \tag{8.4-23}$$

由于 $A^2 \in S$,应满足式(8.4-19),即

$$\boldsymbol{\Gamma}(A^2) = \boldsymbol{C}\boldsymbol{\Gamma}(A^{-1}A^2A)^* \boldsymbol{C}^{-1} = \boldsymbol{C}\boldsymbol{\Gamma}(A^2)^* \boldsymbol{C}^{-1}$$

以式(8.4-22)及(8.4-23)代入上式,得

$$\frac{\boldsymbol{CC}^*}{\lambda} = \frac{\boldsymbol{CC}^* \boldsymbol{CC}^{-1}}{\lambda^*} = \frac{\boldsymbol{CC}^*}{\lambda^*}$$

可见,$\lambda = \lambda^*$,所以,λ 必为实数. 由式(8.4-22)及(8.4-23),又得

$$\det \boldsymbol{\Gamma}(A^2) = \frac{\det \boldsymbol{CC}^*}{\lambda}, \qquad \det \boldsymbol{\Gamma}(A^2)^* = \frac{\det \boldsymbol{CC}^*}{\lambda}$$

两式相乘后得

$$\det \boldsymbol{\Gamma}(A^2) \det \boldsymbol{\Gamma}(A^2)^* = \left[\frac{\det \boldsymbol{CC}^*}{\lambda}\right]^2 \qquad (8.4-24)$$

由于矩阵 $\boldsymbol{C}$ 及 $\boldsymbol{\Gamma}(R)$ 都是幺正的,所以,

$$\det \boldsymbol{CC}^* = \det \boldsymbol{CC}^\dagger = 1$$

$$\det \boldsymbol{\Gamma}(A^2) \det \boldsymbol{\Gamma}(A^2)^* = \det \boldsymbol{\Gamma}(A^2)\boldsymbol{\Gamma}(A^2)^\dagger = 1$$

以此代入式(8.4-24),得

$$\lambda^2 = 1, \qquad \lambda = \pm 1$$

代入式(8.4-22)后,得

$$\boldsymbol{CC}^* = \pm \Gamma(A^2) \qquad (8.4-25)$$

这是当 Γ_S 与 Γ_S^* 等价时,变换矩阵所必须满足的关系式.

现在证明,当 $\boldsymbol{CC}^* = \boldsymbol{\Gamma}(A^2)$ 时,$D\Gamma$ 是可约的.

如果共表示 $D\Gamma$ 是可约的,必存在一个幺正矩阵 $\boldsymbol{U}$,使共表示矩阵 $\{\boldsymbol{D}(R)\}$ 和 $\{\boldsymbol{D}(B)\}$ 同时成为具有相同的块状对角的形式(其中 $R \in S, B \in AS$). 令幺正矩阵 $\boldsymbol{U}$ 为

$$\boldsymbol{U}=\begin{bmatrix}\boldsymbol{I}_0 & 0\\ 0 & \boldsymbol{C}^{-1}\end{bmatrix} \tag{8.4-26}$$

其中 $\boldsymbol{I}_0$ 是单位矩阵，$\boldsymbol{C}^{-1}$是(8.4－19)式中的变换矩阵. 以 $\boldsymbol{U}$ 对 $\boldsymbol{D}(R)$及 $\boldsymbol{D}(A)$作相似变换. 其中矩阵 $\boldsymbol{D}(R)$及 $\boldsymbol{D}(A)$由式(8.4－10)给出.

$$\begin{aligned}\boldsymbol{D}'(R)&=\boldsymbol{U}^{-1}\boldsymbol{D}(R)\boldsymbol{U}\\ &=\begin{bmatrix}\boldsymbol{I}_0 & 0\\ 0 & \boldsymbol{C}\end{bmatrix}\begin{bmatrix}\boldsymbol{\Gamma}(R) & 0\\ 0 & \boldsymbol{\Gamma}(A^{-1}RA)^*\end{bmatrix}\begin{bmatrix}\boldsymbol{I}_0 & 0\\ 0 & \boldsymbol{C}^{-1}\end{bmatrix}\\ &=\begin{bmatrix}\boldsymbol{\Gamma}(R) & 0\\ 0 & \boldsymbol{C\Gamma}(A^{-1}RA)^*\boldsymbol{C}^{-1}\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}\boldsymbol{\Gamma}(R) & 0\\ 0 & \boldsymbol{\Gamma}(R)\end{bmatrix}\end{aligned} \tag{8.4-27}$$

但

$$\begin{aligned}\boldsymbol{D}'(A)&=\begin{bmatrix}\boldsymbol{I}_0 & 0\\ 0 & \boldsymbol{C}\end{bmatrix}\begin{bmatrix}0 & \boldsymbol{\Gamma}(A^2)\\ \boldsymbol{I}_0 & 0\end{bmatrix}\begin{bmatrix}\boldsymbol{I}_0 & 0\\ 0 & \boldsymbol{C}^{-1*}\end{bmatrix}\\ &=\begin{bmatrix}0 & \boldsymbol{\Gamma}(A^2)\boldsymbol{C}^{-1*}\\ \boldsymbol{C} & 0\end{bmatrix}\end{aligned} \tag{8.4-28}$$

$\boldsymbol{D}'(A)$是不具有与 $\boldsymbol{D}'(R)$相同块状对角形式的矩阵. 设有幺正矩阵 $\boldsymbol{V}$，它不改变 $\boldsymbol{D}'(R)$的块状对角结构而使 $\boldsymbol{D}'(A)$具有与 $\boldsymbol{D}'(R)$相同的块状对角结构的矩阵. 令

$$\boldsymbol{V}^{-1}=\begin{bmatrix}\boldsymbol{\alpha} & \boldsymbol{\beta}\\ \boldsymbol{\gamma} & \boldsymbol{\delta}\end{bmatrix} \tag{8.4-29}$$

由于幺正矩阵 $\boldsymbol{V}$ 不改变 $\boldsymbol{D}'(R)$，所以，

$$\boldsymbol{V}^{-1}\boldsymbol{D}'(R)=\boldsymbol{D}'(R)\boldsymbol{V}^{-1}$$

即

$$\begin{bmatrix}\boldsymbol{\alpha} & \boldsymbol{\beta}\\ \boldsymbol{\gamma} & \boldsymbol{\delta}\end{bmatrix}\begin{bmatrix}\boldsymbol{\Gamma}(R) & 0\\ 0 & \boldsymbol{\Gamma}(R)\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}\boldsymbol{\Gamma}(R) & 0\\ 0 & \boldsymbol{\Gamma}(R)\end{bmatrix}\begin{bmatrix}\boldsymbol{\alpha} & \boldsymbol{\beta}\\ \boldsymbol{\gamma} & \boldsymbol{\delta}\end{bmatrix}$$

由此可得

$$
\left.\begin{aligned}
\boldsymbol{\alpha}\boldsymbol{\Gamma}(R)=\boldsymbol{\Gamma}(R)\boldsymbol{\alpha}\\
\boldsymbol{\beta}\boldsymbol{\Gamma}(R)=\boldsymbol{\Gamma}(R)\boldsymbol{\beta}\\
\boldsymbol{\gamma}\boldsymbol{\Gamma}(R)=\boldsymbol{\Gamma}(R)\boldsymbol{\gamma}\\
\boldsymbol{\delta}\boldsymbol{\Gamma}(R)=\boldsymbol{\Gamma}(R)\boldsymbol{\delta}
\end{aligned}\right\} \tag{8.4-30}
$$

由于 $\boldsymbol{\Gamma}(R)$是不可约表示,根据舒尔引理,矩阵 $\boldsymbol{\alpha}$、$\boldsymbol{\beta}$、$\boldsymbol{\gamma}$、$\boldsymbol{\delta}$ 必为单位矩阵的常数倍,即

$$
\boldsymbol{\alpha}=\lambda\boldsymbol{I}_0,\boldsymbol{\beta}=\mu\boldsymbol{I}_0,\boldsymbol{\gamma}=\nu\boldsymbol{I}_0 \text{ 及 } \boldsymbol{\delta}=\rho\boldsymbol{I}_0 \tag{8.4-31}
$$

其中 λ、μ、ν 及 ρ 均为常数,$\boldsymbol{I}_0$ 是单位矩阵,代入式(8.4-29)得

$$
\boldsymbol{V}^{-1}=\begin{bmatrix}\lambda\boldsymbol{I}_0 & \mu\boldsymbol{I}_0\\ \nu\boldsymbol{I}_0 & \rho\boldsymbol{I}_0\end{bmatrix}
$$

由于 $\boldsymbol{V}^{-1}$是幺正的,有 $\boldsymbol{V}\boldsymbol{V}^{-1}=\boldsymbol{V}^{-1}\boldsymbol{V}=\boldsymbol{I}_0$. 从此关系,可得

$$
\lambda=\rho,\quad \nu=-\mu
$$

取

$$
\lambda=\rho=\mu=\frac{1}{\sqrt{2}},\quad \nu=-\frac{1}{\sqrt{2}}
$$

以此代入式(8.4-31)后,再代回式(8.4-29),得

$$
\boldsymbol{V}^{-1}=\frac{1}{\sqrt{2}}\begin{bmatrix}\boldsymbol{I}_0 & \boldsymbol{I}_0\\ -\boldsymbol{I}_0 & \boldsymbol{I}_0\end{bmatrix}
$$

以所得的矩阵 $\boldsymbol{V}^{-1}$ 作 $\boldsymbol{D}'(A)$的相似变换,其中 $\boldsymbol{D}'(A)$由式(8.4-28)给出,

$$
\boldsymbol{D}''(A)=\frac{1}{\sqrt{2}}\begin{bmatrix}\boldsymbol{I}_0 & \boldsymbol{I}_0\\ -\boldsymbol{I}_0 & \boldsymbol{I}_0\end{bmatrix}\begin{bmatrix}0 & \boldsymbol{\Gamma}(A^2)\boldsymbol{C}^{-1*}\\ \boldsymbol{C} & 0\end{bmatrix}\begin{bmatrix}\boldsymbol{I}_0 & -\boldsymbol{I}_0\\ \boldsymbol{I}_0 & \boldsymbol{I}_0\end{bmatrix}\frac{1}{\sqrt{2}}
$$

$$=\frac{1}{2}\begin{bmatrix}\boldsymbol{\Gamma}(A^2)\boldsymbol{C}^{-1*}+\boldsymbol{C} & \boldsymbol{\Gamma}(A^2)\boldsymbol{C}^{-1*}-\boldsymbol{C}\\ -\boldsymbol{\Gamma}(A^2)\boldsymbol{C}^{-1*}+\boldsymbol{C} & -\boldsymbol{\Gamma}(A^2)\boldsymbol{C}^{-1*}-\boldsymbol{C}\end{bmatrix} \tag{8.4-32}$$

以 $\boldsymbol{\Gamma}(A^2)=\boldsymbol{CC}^*$ 代入上式,得

$$\boldsymbol{D}''(A)=\frac{1}{2}\begin{bmatrix}\boldsymbol{C}+\boldsymbol{C} & 0\\ 0 & -\boldsymbol{C}-\boldsymbol{C}\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}\boldsymbol{C} & 0\\ 0 & -\boldsymbol{C}\end{bmatrix}$$

矩阵 $\boldsymbol{D}''(A)$是个与 $\boldsymbol{D}(R)$有相同块状对角的矩阵.

对于陪集 AS 中的任一反幺正的群元B,可表为 $B=RA$,其共表示为

$$\boldsymbol{D}(B)=\boldsymbol{D}(RA)=\boldsymbol{D}(R)\boldsymbol{D}(A)=\boldsymbol{D}(BA^{-1})\boldsymbol{D}(A)$$

于是,

$$\begin{aligned}\boldsymbol{D}''(B)&=\boldsymbol{D}''(R)\boldsymbol{D}''(A)=\boldsymbol{D}'(R)\boldsymbol{D}''(A)\\&=\boldsymbol{D}'(BA^{-1})\boldsymbol{D}''(A)\\&=\begin{bmatrix}\boldsymbol{\Gamma}(BA^{-1}) & 0\\ 0 & \boldsymbol{\Gamma}(BA^{-1})\end{bmatrix}\begin{bmatrix}\boldsymbol{C} & 0\\ 0 & -\boldsymbol{C}\end{bmatrix}\\&=\begin{bmatrix}\boldsymbol{\Gamma}(BA^{-1})C & 0\\ 0 & -\boldsymbol{\Gamma}(BA^{-1})C\end{bmatrix}\end{aligned} \tag{8.4-33}$$

$\boldsymbol{D}''(B)$与 $\boldsymbol{D}'(R)$是具有相同形式的块状对角矩阵.它们都是群 M 的共表示$D\Gamma$ 的表示矩阵,所以,共表示 $D\Gamma$ 是可约的.

当 $\boldsymbol{CC}^*=-\boldsymbol{\Gamma}(A^2)$时,式(8.4-32)成为

$$\boldsymbol{D}''(A)=\frac{1}{2}\begin{bmatrix}0 & -\boldsymbol{C}-\boldsymbol{C}\\ \boldsymbol{C}+\boldsymbol{C} & 0\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}0 & -\boldsymbol{C}\\ \boldsymbol{C} & 0\end{bmatrix}$$

这表明不可能找到一个幺正矩阵 $\boldsymbol{V}$,使 $\boldsymbol{D}'(R)$及 $\boldsymbol{D}''(A)$同时成为具有相同块状结构的矩阵.所以,$D\Gamma$ 是个不可约表示.

当 $\boldsymbol{CC}^*=-\boldsymbol{\Gamma}(A^2)$时,由式(8.4-28)得

$$\boldsymbol{D}'(A)=\begin{bmatrix}0 & \boldsymbol{\Gamma}(A^2)\boldsymbol{C}^{-1*}\\ \boldsymbol{C} & 0\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}0 & -\boldsymbol{C}\\ \boldsymbol{C} & 0\end{bmatrix}$$

对于陪集 AS 中的任意元 $B=RA$,

$$\boldsymbol{D}'(B)=\begin{bmatrix}\boldsymbol{\Gamma}(BA^{-1}) & 0\\ 0 & \boldsymbol{\Gamma}(BA^{-1})\end{bmatrix}\begin{bmatrix}0 & -\boldsymbol{C}\\ \boldsymbol{C} & 0\end{bmatrix}$$

$$=\begin{bmatrix}0 & -\boldsymbol{\Gamma}(BA^{-1})\boldsymbol{C}\\ \boldsymbol{\Gamma}(BA^{-1})\boldsymbol{C} & 0\end{bmatrix} \qquad (8.4-34)$$

综上所述,可以分成三种情况来判别共表示的可约性:

(a) $\boldsymbol{\Gamma}(R)$与 $\boldsymbol{\Gamma}(A^{-1}RA)^*$ 等价,即

$$\boldsymbol{\Gamma}(R)=\boldsymbol{C\Gamma}(A^{-1}RA)^*\boldsymbol{C}^{-1}$$

且

$$\boldsymbol{CC}^*=+\boldsymbol{\Gamma}(A^2)$$

则共表示 $D\Gamma$ 是可约的,可以约化成两个不等价的不可约共表示.由式(8.4-27)及(8.4-33),共表示 $D\Gamma$ 的表示矩阵为

$$\boldsymbol{D}''(R)=\boldsymbol{\Gamma}(R), \quad \boldsymbol{D}''(B)=\pm\boldsymbol{\Gamma}(BA^{-1})\boldsymbol{C}$$

其中 $R\in S, B\in AS$.

(b) $\boldsymbol{\Gamma}(R)=\boldsymbol{C\Gamma}(A^{-1}RA)^*\boldsymbol{C}^{-1}$

且

$$\boldsymbol{CC}^*=-\boldsymbol{\Gamma}(A^2)$$

这时,共表示 $D\Gamma$ 是不可约的,式(8.4-27)及(8.4-34)给出其表示矩阵为

$$\boldsymbol{D}'(R)=\begin{bmatrix}\boldsymbol{\Gamma}(R) & 0\\ 0 & \boldsymbol{\Gamma}(R)\end{bmatrix},$$

$$\boldsymbol{D}'(B)=\begin{bmatrix}0 & -\boldsymbol{\Gamma}(BA^{-1})\boldsymbol{C}\\ \boldsymbol{\Gamma}(BA^{-1})\boldsymbol{C} & 0\end{bmatrix}$$

(c) Γ_s与Γ_s^*是群 S 的两个不等价的不可约表示，这时，由 Γ_s 导出的群 M 的共表示 $D\Gamma$ 是不可约的，共表示矩阵由式(8.4－10)给出，即

$$\boldsymbol{D}(R)=\begin{bmatrix}\boldsymbol{\Gamma}(R) & 0\\ 0 & \boldsymbol{\Gamma}(A^{-1}RA)^*\end{bmatrix}$$

$$\boldsymbol{D}(B)=\begin{bmatrix}0 & \boldsymbol{\Gamma}(BA)\\ \boldsymbol{\Gamma}(BA^{-1})^* & 0\end{bmatrix}$$

由此可见，当已知子群 S 的幺正表示Γ_s与Γ_s^*的关系是属于情况(a)、(b)及(c)中的哪一种时，就可以根据不同情况，从子群 S 的不可约表示Γ_s写出非幺正群 M 的不可约的共表示 $D\Gamma$ 的表示矩阵．这样，我们就可以用这种方法，从子群 S 的所有不可约表示Γ_s来确定群 M 的所有不等价的不可约共表示．可见，求不可约共表示的问题又归结为如何判断子群 S 的不可约表示Γ_s与Γ_s^*的关系问题．

特征标判别式　若 χ 是不可约表示 Γ_s 的特征标，$B\in AS$，$R\in S$，那么，

$$\sum_{B\in AS}\chi(B^2)=\begin{cases}+\,g_s & \Gamma\text{ 属情况(a)}\\ -\,g_s & \Gamma\text{ 属情况(b)}\\ 0 & \Gamma\text{ 属情况(c)}\end{cases}\qquad(8.4-35)$$

式中的 g_s是子群 S 的阶．

证明：计算上式的左边

$$\begin{aligned}\sum_{B\in AS}\chi(B^2)&=\sum_{B\in AS}\sum_i\Gamma(B^2)_{ii}=\sum_i\sum_{R\in S}\Gamma(ARAR)_{ii}\\&=\sum_i\sum_{R\in S}[\Gamma(A^2)\Gamma(A^{-1}RA)\Gamma(R)]_{ii}\\&=\sum_{s,t}\sum_i\sum_{R\in S}\Gamma(A^2)_{is}\Gamma(A^{-1}RA)_{st}\Gamma(R)_{ti}\end{aligned}$$

(8.4－36)

若 $\boldsymbol{\Gamma}(R)$与 $\boldsymbol{\Gamma}(A^{-1}RA)^*$ 等价，它们满足式(8.4－20)，因而有

$$\boldsymbol{\Gamma}(A^{-1}RA)=\boldsymbol{C}^{-1*}\boldsymbol{\Gamma}(R)^*\boldsymbol{C}^*$$

以此代入式(8.4－36)的右边，得

$$\begin{aligned}\sum_{B\in AS}\chi(B^2) &= \sum_{s,t}\sum_i\Gamma(A^2)_{is}\sum_{R\in S}(C^{-1*}\Gamma(R)^*C^*)_{st}\Gamma(R)_{ti}\\ &= \sum_{s,t}\sum_i\Gamma(A^2)_{is}\sum_{p,q}\sum_{R\in S}C^{-1*}_{sp}\Gamma(R)^*_{pq}C^*_{qt}\Gamma(R)_{ti}\\ &= \sum_{s,t}\sum_i\sum_{p,q}\Gamma(A^2)_{is}C^{-1*}_{sp}C^*_{qt}\sum_{R\in S}\Gamma(R)^*_{pq}\Gamma(R)_{ti}\end{aligned}$$

由于 Γ_S是幺正群 S 的不可约幺正表示，因此，满足矩阵元的正交性定理式(2.3－1)，所以，

$$\sum_{R\in S}\Gamma(R)^*_{pq}\Gamma(R)_{ti}=\frac{g_S}{l}\delta_{p,t}\delta_{q,i}$$

于是，

$$\begin{aligned}\sum_{B\in AS}\chi(B^2) &= \sum_{s,t}\sum_i\sum_{p,q}\Gamma(A^2)_{is}C^{-1*}_{sp}C^*_{qt}\frac{g_S}{l}\delta_{p,t}\delta_{q,i}\\ &= \sum_{s,t}\sum_i\Gamma(A^2)_{is}C^{-1*}_{st}C^*_{it}\frac{g_S}{l}\\ &= \frac{g_S}{l}\sum_{s,t}\sum_i\Gamma(A^2)_{is}C^*_{it}C_{ts}\\ &= \frac{g_S}{l}\sum_{s,i}\Gamma(A^2)_{is}(C^*C)_{is}\\ &= \frac{g_S}{l}\sum_{s,i}\Gamma(A^2)_{is}[\pm\Gamma(A^2)^*]_{is}\\ &= \pm\frac{g_S}{l}\sum_{s,i}\Gamma(A^2)_{is}\Gamma(A^{-2})_{si}\\ &= \pm\frac{g_S}{l}\sum_i\Gamma(E)_{ii}\\ &= \pm\frac{g_S}{l}\cdot l=\pm g_S\end{aligned}$$

这就是式(8.4－35)的情况(a)及(b)，其中正号对应于 $\boldsymbol{C}\boldsymbol{C}^{*}=+\boldsymbol{\Gamma}(A^{2})$的情况(a)，负号属情况(b).

对于 $\boldsymbol{\Gamma}(R)$与 $\boldsymbol{\Gamma}(A^{-1}RA)^{*}$不等价的情况(c)，式(8.4－36)可以写为

$$\sum_{B\in AS}\chi(B^{2})=\sum_{s,t}\sum_{i}\Gamma(A^{2})_{is}\sum_{R\in S}\Gamma(A^{-1}RA)_{st}\Gamma(R)_{ti}$$

其中

$$\sum_{R\in S}\Gamma(A^{-1}RA)_{st}\Gamma(R)_{ti}=\sum_{R\in S}[\Gamma(A^{-1}RA)]_{st}^{*}\Gamma(R)_{ti}=0$$

于是，

$$\sum_{B\in AS}\chi(B^{2})=0$$

这就是式(8.4－35)中的情况(c).

§8.5 色点群的共表示

含有反幺正算符的色点群有两类，一类是由式(8.2－1)定义的灰点群，另一类是由式(8.2－2)定义的黑白点群.下面，我们将讨论这两类色点群的共表示.

灰点群的共表示 由式(8.2－1)定义的灰点群 $M=G+VG$，与式(8.4－1)相比，得 $V=A$.因此，§8.4的全部理论都适用于灰点群 M.

由于反对称算符 V 可以看作是时间反演算符 T，所以，灰点群 $M=G+TG$ 就是具有时间反演对称性的系统的薛定谔方程群.幺正群 G 则是不考虑时间反演对称性时，系统的薛定谔方程群.比较群 M 的不可约共表示 $D\Gamma$ 的维数与群 G 的不可约表示 Γ 的维数，就可以确定时间反演对称性是否增加能级的简并度.这样的讨论比§5.6的讨论更为直接了当.

当 $V=A=T$ 时，$\boldsymbol{\Gamma}(A^{-1}RA)^*=\boldsymbol{\Gamma}(T^{-1}RT)^*=\boldsymbol{\Gamma}(R)^*$

$$(8.5-1)$$

下面分两种情况讨论.

(1) 对于没有自旋或自旋为偶数的费米子系统，$T^2=\boldsymbol{I}_0$，因此，$V^2=E$

$$\boldsymbol{\Gamma}(A^2)=\boldsymbol{\Gamma}(V^2)=\boldsymbol{I}_0 \qquad (8.5-2)$$

$\boldsymbol{I}_0$ 是单位矩阵.

情况(a)：Γ 与 Γ^* 等价，且 $\boldsymbol{CC}^*=\boldsymbol{\Gamma}(A^2)=\boldsymbol{I}_0$，所以，可选择 $\boldsymbol{C}=\boldsymbol{I}_0$，这时，式(8.4-19)就变为

$$\boldsymbol{\Gamma}(R)=\boldsymbol{C\Gamma}(A^{-1}RA)^*\boldsymbol{C}^{-1}=\boldsymbol{\Gamma}(R)^*$$

即 Γ 与 Γ^* 不仅等价而且相等，Γ 必为实表示. 根据式(8.4-27)及(8.4-33)，从 Γ 导出的共表示 $D\Gamma$ 可以写成

$$\left.\begin{aligned}&\boldsymbol{D}''(R)=\boldsymbol{\Gamma}(R),\\&\boldsymbol{D}''(B)=\pm\boldsymbol{\Gamma}(BA^{-1})\boldsymbol{C}=\pm\boldsymbol{\Gamma}(BT^{-1})\end{aligned}\right\} \qquad (8.5-3)$$

可见，共表示 $D\Gamma$ 与不可约表示 Γ 的维数是相同的. 所以，时间反演的对称性没有引进附加的简并度，这个结果与表 5.11 的情况(1)相同.

情况(b)：Γ 与 Γ^* 等价，且 $\boldsymbol{CC}^*=-\boldsymbol{\Gamma}(A^2)=-\boldsymbol{I}_0$，由特征标判据式(8.4-35)的情况(b)得

$$\sum_{B\in TG}\chi(B^2)=-g_G=-g$$

以 $B=TR$，代入 $\chi(B^2)$ 中，得

$$\begin{aligned}\sum_{B\in TG}\chi(B^2)&=\sum_{R\in G}\mathrm{tr}\boldsymbol{\Gamma}(T^2R^2)=\sum_{R\in G}\mathrm{tr}[\boldsymbol{\Gamma}(T^2)\boldsymbol{\Gamma}(R^2)]\\&=\sum_{R\in G}\mathrm{tr}\boldsymbol{\Gamma}(R^2)=\sum_{R\in G}\chi(R^2)\end{aligned}$$

将上式比较后得

$$\sum_{R\in G}\chi(R^2) = -g$$

这是 Γ_s 与 Γ_s^* 等价，但 Γ_s 不是实表示的特征标判别式.

由式(8.4－27)及(8.4－34)，群 M 的共表示为

$$\boldsymbol{D}'(R)=\begin{bmatrix}\boldsymbol{\Gamma}(R) & 0\\ 0 & \boldsymbol{\Gamma}(R)\end{bmatrix}$$

$$\boldsymbol{D}'(B)=\begin{bmatrix}0 & -\boldsymbol{\Gamma}(BA^{-1})\boldsymbol{C}\\ \boldsymbol{\Gamma}(BA^{-1})\boldsymbol{C} & 0\end{bmatrix}$$

$$=\begin{bmatrix}0 & -\boldsymbol{\Gamma}(BT^{-1})\boldsymbol{C}\\ \boldsymbol{\Gamma}(BT^{-1})\boldsymbol{C} & 0\end{bmatrix} \qquad (8.5-4)$$

上式表明，共表示的维数是不可约表示 Γ_S 的维数的两倍，所以，时间反演对称性使能级的简并度增加一倍. 这个结论与表 5.11 的情况(3)相同.

情况(c)：Γ_S 与 Γ_S^* 不等价，这时的共表示由式(8.4－10)给出，即

$$\boldsymbol{D}(R)=\begin{bmatrix}\boldsymbol{\Gamma}(R) & 0\\ 0 & \boldsymbol{\Gamma}(R)^*\end{bmatrix},\quad \boldsymbol{D}(B)=\begin{bmatrix}0 & \boldsymbol{\Gamma}(BT)\\ \boldsymbol{\Gamma}(BT^{-1})^* & 0\end{bmatrix} \qquad (8.5-5)$$

共表示的维数比 Γ_S 的维数扩大了一倍，表明时间反演对称性使简并度加倍. 在这种情况下，

$$\sum_{B\in TG}\chi(B^2) = \sum_{R\in G}\chi(R^2) = 0$$

这就是表 5.11 中的情况(2).

(2) 对于自旋为奇数的费米子系统，需用双群来描述. 在这种系统中，$T^2=-\boldsymbol{I}_0$，

$$\boldsymbol{\Gamma}(A^2)=\boldsymbol{\Gamma}(T^2)=-\boldsymbol{I}_0 \qquad (8.5-6)$$

亦分三种情况讨论.

情况(a):Γ_S 与 Γ_S^* 等价,且 $\boldsymbol{CC}^* = \boldsymbol{\Gamma}(A^2) = -\boldsymbol{I}_0$,这种情况下的共表示矩阵 $\boldsymbol{D}(R)$与 Γ_S 维数相同.所以,时间反演对称性并不引起附加的简并度.

情况(a)的特征标判别式为

$$\sum_{B\in TG}\chi(B^2) = g$$

另一方面,

$$\sum_{B\in TG}\chi(B^2) = \sum_{R\in G}\chi(T^2R^2) = \sum_{R\in G}\mathrm{tr}[\boldsymbol{\Gamma}(T^2)\boldsymbol{\Gamma}(R^2)]$$
$$= -\sum_{R\in G}\mathrm{tr}\boldsymbol{\Gamma}(R^2) = -\sum_{R\in G}\chi(R^2)$$

上两式相比,即得

$$\sum_{R\in G}\chi(R^2) = -g$$

这就是表 5.11 中对奇数费米子系统的情况(3),这时,时间反演对称性并不引起附加的简并度,与上面的结论是一致的.

情况(b):$\boldsymbol{\Gamma}(R) = \boldsymbol{C\Gamma}(R)^*\boldsymbol{C}^{-1}$,且 $\boldsymbol{CC}^* = -\boldsymbol{\Gamma}(A^2) = \boldsymbol{I}_0$

(8.5-7)

上式表明,这种情况下的共表示的维数是不可约表示 Γ_S 的维数的两倍,所以,时间反演对称性使简并度加倍.这种情况的特征标判别式为

$$\sum_{B\in TG}\chi(B^2) = -g$$

另一方面,$\sum\limits_{B\in TG}\chi(B^2) = \sum\limits_{R\in G}\mathrm{tr}[\boldsymbol{\Gamma}(T^2)\boldsymbol{\Gamma}(R^2)] = -\sum\limits_{R\in G}\chi(R^2)$

两式相比,即得

$$\sum_{R\in G}\chi(R^2) = g$$

这是表 5.11 所列的情况(1),即 Γ_S 与 Γ_S^* 是等价且为实的不可约表示时,奇数费米子系统由于考虑了时间反演对称性,其简并度加倍.

情况(c)：Γ_S 与 Γ_S^* 不等价，共表示矩阵的维数是 Γ_S 的两倍，所以，时间反演对称性使简并度加倍. 由这种情况下的特征标判别式

$$\sum_{B\in TG}\chi(B^2) = 0$$

于是，

$$\sum_{R\in G}\chi(R^2) = 0$$

这就是情况(2)，这里的结论与表 5.11 所列的一致.

黑白点群的共表示　由式(8.2－2)定义的黑白点群 $M = S + V(G-S)$中，群 G 是 32 个点群中的一个，S 是群 G 的指数为 2 的不变子群，也是黑白点群 M 的指数为 2 的不变子群. 选取适当的陪集代表元 VX，黑白点群 M 就可表为

$$M = S + VXS \tag{8.5-8}$$

与式(8.4－1)相比，这里的 VX 就是反幺正算符 A，$A^{-1}RA = X^{-1}RX$. 这样，就可以根据子群 S 的不可约表示 Γ_S 的情况，写出黑白群的不可约共表示. 现举例说明之.

例 1　求黑白点群 $T_h(T)(m'3)$的共表示.

$T_h(T)$群的幺正不变子群 S 是点群 $T(23)$，点群 T 有 12 个群元，分成四类，它们是

$$C_1 = E;\qquad C_2 = c_{3\bar{x}\bar{y}z}, c_{3\bar{x}y\bar{z}}, c_{3x\bar{y}\bar{z}}, c_{3xyz};$$
$$C_3 = c_{3\bar{x}\bar{y}z}^{-1}, c_{3\bar{x}y\bar{z}}^{-1}, c_{3x\bar{y}\bar{z}}^{-1}, c_{3xyz}^{-1};$$
$$C_4 = c_{2x}, c_{2y}, c_{2z}.$$

在点群 T_h中，有 12 个群元是属于$(G-S)$的，它们亦分属于四类，即

$$C_5 = I;\qquad C_6 = Ic_{3\bar{x}\bar{y}z}, Ic_{3\bar{x}y\bar{z}}, Ic_{3x\bar{y}\bar{z}}, Ic_{3xyz};$$
$$C_7 = Ic_{3\bar{x}\bar{y}z}^{-1}, Ic_{3\bar{x}y\bar{z}}^{-1}, Ic_{3x\bar{y}\bar{z}}^{-1}, Ic_{3xyz}^{-1};$$
$$C_8 = Ic_{2x}, Ic_{2y}, Ic_{2z}.$$

由于群元乘以反对称操作 V 并不改变其类属，所以，$V(G-S)$的 12 个群元亦应分属于四类，

$$VI;\qquad VIc_{3\bar{x}\bar{y}z},VIc_{3\bar{x}y\bar{z}},VIc_{3x\bar{y}\bar{z}},VIc_{3xyz};$$
$$VIc_{3\bar{x}\bar{y}z}^{-1},VIc_{3\bar{x}y\bar{z}}^{-1},VIc_{3x\bar{y}\bar{z}}^{-1},VIc_{3xyz}^{-1};$$
$$VIc_{2x},VIc_{2y},VIc_{2z}.$$

由此可见，$T_h(T)$可表为

$$M=S+V(G-S)=S+VIS=S+AS \qquad (8.5-9)$$

所以，反幺正算符 A 等于 VI.

为便于从点群 T 的不可约表示导出黑白点群 $T_h(T)$的共表示，我们将点群 T 的特征标表重列于下

		C_1	C_2	C_3	C_4
A	Γ^1	1	1	1	1
^1E	Γ^2	1	ω	ω^*	1
^2E	Γ^3	1	ω^*	ω	1
T	Γ^4	3	0	0	-1

$\omega=\exp(2\pi i/3)$

在点群 T 的四个不可约表示中，Γ^1 及 Γ^4 是实表示. 又由于 VI 可与任何一个群元对易，所以，

$$\boldsymbol{\Gamma}(A^{-1}RA)^*=\boldsymbol{\Gamma}[(VI)^{-1}R(VI)]^*=\boldsymbol{\Gamma}(R)^*$$

即 $\boldsymbol{\Gamma}(R)$与 $\boldsymbol{\Gamma}(R)^*$不仅等价而且是相等的，因此，

$$\boldsymbol{CC}^*=+\boldsymbol{I}_0=+\boldsymbol{\Gamma}(A^2)$$

Γ^1 及 Γ^4 属情况(a). 由式(8.4-27)及(8.4-33)得到共表示矩阵为

$$\boldsymbol{D}''(R)=\boldsymbol{\Gamma}(R),\quad \boldsymbol{D}''(B)=\pm\boldsymbol{\Gamma}(BA^{-1})\boldsymbol{C}$$

式中 $B=AR$, $A=VI$, 由于 $A=VI$ 可与各元对易，所以，

$\boldsymbol{\Gamma}(BA^{-1})=\boldsymbol{\Gamma}(R)$,同时取 $\boldsymbol{C}=\boldsymbol{I}_0$,这样,共表示就可写成

$$\boldsymbol{D}''(R)=\boldsymbol{\Gamma}(R),\quad \boldsymbol{D}''(B)=\pm\boldsymbol{\Gamma}(R)$$

对于不可约表示 Γ^2 及 Γ^3(即 ${}^1E$ 及 ${}^2E$),它们是互为复共轭的表示,但它们是不等价的表示.所以,Γ^2 及 Γ^3 属情况(c),由式(8.4-10)得到的共表示矩阵为

$$\boldsymbol{D}(R)=\begin{bmatrix}\boldsymbol{\Gamma}(R) & 0\\ 0 & \boldsymbol{\Gamma}(R)^*\end{bmatrix}$$

$$\boldsymbol{D}(B)=\begin{bmatrix}0 & \boldsymbol{\Gamma}(RA^2)\\ \boldsymbol{\Gamma}(R)^* & 0\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}0 & \boldsymbol{\Gamma}(R)\\ \boldsymbol{\Gamma}(R)^* & 0\end{bmatrix}$$

具体写出由 Γ^2 导出的共表示矩阵:

	E	C_2	C_3	C_4
(R)	$\begin{bmatrix}1 & 0\\0 & 1\end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix}\omega & 0\\0 & \omega^*\end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix}\omega^* & 0\\0 & \omega\end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix}1 & 0\\0 & 1\end{bmatrix}$
(AR)	$\begin{bmatrix}0 & 1\\1 & 0\end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix}0 & \omega\\\omega^* & 0\end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix}0 & \omega^*\\\omega & 0\end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix}0 & 1\\1 & 0\end{bmatrix}$

从 Γ^3 导出的共表示与由 Γ^2 导出的共表示等价.

例 2 求双黑白点群 $T_h^D(T^D)$ 的共表示.

双点群 T^D 的群元数是点群 T 的两倍,有 24 个群元,它们分属于 7 类,三个附加的不可约表示都是二维表示,其特征标列于下:

		E	$\bar{E}$	C_{2x}, C_{2y}, C_{2z}, $\bar{C}_{2x}, \bar{C}_{2y}, \bar{C}_{2z}$	$C^{-1}_{3\bar{x}\bar{y}z}, C^{-1}_{3\bar{x}y\bar{z}}$, $C^{-1}_{3x\bar{y}\bar{z}}, C^{-1}_{3xyz}$	$\bar{C}^{-1}_{3\bar{x}\bar{y}z}, \bar{C}^{-1}_{3\bar{x}y\bar{z}}$, $\bar{C}^{-1}_{3x\bar{y}\bar{z}}, C^{-1}_{3xyz}$	$\bar{C}_{3\bar{x}\bar{y}z}, \bar{C}_{3\bar{x}y\bar{z}}$, $\bar{C}_{3x\bar{y}\bar{z}}, \bar{C}_{3xyz}$	$C_{3\bar{x}\bar{y}z}, C_{3\bar{x}y\bar{z}}$, $C_{3x\bar{y}\bar{z}}, C_{3xyz}$
$E_{\frac{1}{2}}$	$\bar{E}$	2	−2	0	1	−1	−1	1
G	${}^1\bar{F}$	2	−2	0	ω	$-\omega$	$-\omega^*$	ω^*
	${}^2\bar{F}$	2	−2	0	ω^*	$-\omega^*$	$-\omega$	ω

其中 $\omega=e^{i\frac{2\pi}{3}}$

用双点群 T^{D}形成双黑白点群时，仍取 VI 作为反幺正算符 A，于是 $\boldsymbol{\Gamma}(A^{-1}RA)^{*}=\boldsymbol{\Gamma}(R)^{*}$.

对于表示 $E_{\frac{1}{2}}$，其特征标是实的，所以，$\boldsymbol{\Gamma}(R)$必与 $\boldsymbol{\Gamma}(R)^{*}$ 等价，即 $\boldsymbol{\Gamma}(R)=\boldsymbol{C}\boldsymbol{\Gamma}(R)^{*}\boldsymbol{C}^{-1}$. 从这个式子，很容易得到

$$\boldsymbol{C}=\begin{bmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{bmatrix}$$

所以

$$\boldsymbol{C}\boldsymbol{C}^{*}=\begin{bmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{bmatrix}\begin{bmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{bmatrix}=-\boldsymbol{I}_0$$

又由于双点群是用来描述奇数费米子系统的，这时

$$\boldsymbol{\Gamma}(A^2)=\boldsymbol{\Gamma}[(VI)^2]=\boldsymbol{\Gamma}(V^2)=\boldsymbol{\Gamma}(T^2)=-\boldsymbol{I}_0$$

因此，

$$\boldsymbol{C}\boldsymbol{C}^{*}=\boldsymbol{\Gamma}(A^2)=-\boldsymbol{I}_0$$

不可约表示 $E_{\frac{1}{2}}$属于情况(a)，且 $C=\begin{bmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{bmatrix}$.

不可约表示${}^{1}\overline{F}$ 及${}^{2}\overline{F}$ 是互为复共轭的，但 $\boldsymbol{\Gamma}(R)^{*}$ 与 $\boldsymbol{\Gamma}(R)$并不等价，所以属于情况(c)，从它们导出的共表示是不可约的，其维数比${}^{1}\overline{F}$ 及${}^{2}\overline{F}$ 的维数扩大一倍.

58 个黑白点群的共表示可在有关书目中找到[13].

§8.6 色空间群的共表示

在萨博尼可夫空间群中，只有第一类(费德罗夫空间群)是不含反对称操作 V 的，其它三类都是含有反幺正算符的非幺正群. 所以，它们的表示都是共表示. 这三类空间群的定义分别是：

$$M=G+VG \qquad \text{(第二类)}$$

$$M = S + V(G - S) \quad (\text{第三类})$$

$$M = G + V\{\boldsymbol{E}|\boldsymbol{t}_0\}G \quad (\text{第四类})$$

在上式中,G 是 230 个普通空间群中的一个,S 是空间群 G 的指数为 2 的不变子群,$\boldsymbol{t}_0$ 是形成黑白布拉维格时引入的平移矢量.与黑白点群相似,通过选择适当的陪集代表元 VX,可使第三类萨博尼可夫空间群写成

$$M = S + VXS \tag{8.6-1}$$

这样,上述三类萨博尼可夫空间群都有如式(8.4-1)的形式:

$$M = S + AS$$

S 是非幺正群 M 的指数为 2 的幺正子群,是 230 个空间群中的一个;A 是反幺正算符.对于第二类萨博尼可夫空间群,$A = V$,等同于时间反演算符;对第三类空间群,$A = VX$;第四类空间群的反幺正算符 $A = V\{E|\boldsymbol{t}_0\}$.

色空间群的不可约共表示由空间群 S 的不可约表示 Γ_S^{kp} 导出,只要判断了 Γ_S^{kp} 的属性,就可以根据§8.4 给出的有关表达式,写出非幺正群 M 的不可约共表示.空间群 S 的不可约表示 Γ_S^{kp} 由其波矢群 $G(\boldsymbol{k})$的不可约关涉表示 $\Gamma_{G(\boldsymbol{k})}^{p}$导出,所以,$\Gamma_S^{kp}$ 属性的判据,可以由 $\Gamma_{G(\boldsymbol{k})}^{p}$表出.下面我们将从特征标判别式(8.4-35)导出空间群 S 的不可约表示 Γ_S^{kp} 的判别式.

由式(6.5-6)可得

$$\begin{aligned}
\sum_{B\in AS} \chi^{kp}(B^2) &= \sum_{B\in AS}\sum_{j} \chi_{G(\boldsymbol{k})}^{p}(R_j^{-1}B^2R_j) \\
&= \sum_{R\in S}\sum_{j} \chi_{G(\boldsymbol{k})}^{p}(R_j^{-1}ARARR_j) \\
&= \sum_{R\in S} M(\boldsymbol{k})\, \chi_{G(\boldsymbol{k})}^{p}(R_j^{-1}ARARR_j) \quad (8.6-2)
\end{aligned}$$

式中 $R_j^{-1}B^2R_j \in G(\boldsymbol{k})$,其中 R_j 是群 S 按其波矢子群 $G(\boldsymbol{k})$作陪集展开时的左陪集代表元,即

$$S = R_1 G(\boldsymbol{k}) + \cdots + R_j G(\boldsymbol{k}) + \cdots$$

所以，R_j 是空间群的群元$\{R_j \mid t_j\}$的缩写.

取$\{K \mid \boldsymbol{t}\} \in S$,使

$$\{R_j \mid \boldsymbol{t}_j\}^{-1}\{AR \mid \boldsymbol{t}_R\}\{AR \mid \boldsymbol{t}_R\}\{R_j \mid \boldsymbol{t}_j\} = \{AK \mid \boldsymbol{t}\}\{AK \mid \boldsymbol{t}\}$$

于是，式(8.6－2)变成

$$\sum_{B \in AS} \chi^{kp}(B^2) = M(\boldsymbol{k}) \sum_{R \in S} \chi^{p}_{G(\boldsymbol{k})}(\{AK \mid \boldsymbol{t}\}^2) \quad (8.6-3)$$

式中$\{K \mid \boldsymbol{t}\} \in S$，$\{AK \mid \boldsymbol{t}\}^2 \in G(\boldsymbol{k})$

由于空间群群元的平移矢量总可表为

$$\boldsymbol{t} = \boldsymbol{\tau} + \boldsymbol{R}_n$$

其中 $\boldsymbol{\tau}$ 为非格矢矢量，$\boldsymbol{R}_n$ 为格矢. 于是，

$$\{AK \mid \boldsymbol{t}\} = \{AK \mid \boldsymbol{\tau} + \boldsymbol{R}_n\} = \{E \mid \boldsymbol{R}_n\}\{AK \mid \boldsymbol{\tau}\}$$

$$\begin{aligned}\{AK \mid \boldsymbol{t}\}^2 &= \{(AK)^2 \mid AK(\boldsymbol{\tau} + \boldsymbol{R}_n) + \boldsymbol{\tau} + \boldsymbol{R}_n\} \\ &= \{E \mid AK\boldsymbol{R}_n + \boldsymbol{R}_n\}\{AK \mid \boldsymbol{\tau}\}^2 \qquad (8.6-4)\end{aligned}$$

因为 $\boldsymbol{R}_n$ 是格矢，所以 $AK\boldsymbol{R}_n = \boldsymbol{R}_m$ 亦为格矢. 群元$\{E \mid AK\boldsymbol{R}_n + \boldsymbol{R}_n\}$是纯平移群 T 的群元. 由于波矢群 $G(\boldsymbol{k})$的元都可以表为式(8.6－4)的形式，所以，$\{AK \mid \boldsymbol{\tau}\}^2$ 是商群 $G(\boldsymbol{k})/T$ 的陪集代表元. 这样，式(8.6－3)就变成

$$\begin{aligned}\sum_{B \in AS} \chi^{kp}(B^2) &= M(\boldsymbol{k}) \sum_{\boldsymbol{R}_n} \sum_{(AK)^2} \chi^{p}_{G(\boldsymbol{k})}(\{E \mid AK\boldsymbol{R}_n + \boldsymbol{R}_n\}\{AK \mid \boldsymbol{\tau}\}^2) \\ &= M(\boldsymbol{k}) \sum_{\boldsymbol{R}_n} \sum_{(AK)^2} \mathrm{tr}\, \Gamma^{p}_{G(\boldsymbol{k})}(\{E \mid AK\boldsymbol{R}_n + \boldsymbol{R}_n\}) \\ &\quad \cdot \Gamma^{p}_{G(\boldsymbol{k})}(\{AK \mid \boldsymbol{\tau}\}^2) \\ &= M(\boldsymbol{k}) \sum_{(AK)^2} \sum_{\boldsymbol{R}_n} \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\boldsymbol{k} \cdot (AK\boldsymbol{R}_n + \boldsymbol{R}_n)} \\ &\quad \cdot \mathrm{tr}[\boldsymbol{\Gamma}^{p}_{G(\boldsymbol{k})}(\{E \mid 0\})\boldsymbol{\Gamma}^{p}_{G(\boldsymbol{k})}(\{AK \mid \boldsymbol{\tau}\}^2)]\end{aligned}$$

(8.6－5)

上式最后一步是因为 $G(\boldsymbol{k})$ 的不可约关涉表示 $\Gamma^{p}_{G(\boldsymbol{k})}$ 满足式(6.5－5). 式中 $(AK)^2$ 是 $\{AK|\boldsymbol{\tau}\}^2$ 的缩写. 由于

$$\sum_{R_n} \mathrm{e}^{-\mathrm{i}(\boldsymbol{k}-\boldsymbol{k}')\cdot \boldsymbol{R}_n} = N\delta(\boldsymbol{k} - \boldsymbol{k}' - \boldsymbol{G}_h)$$

所以,

$$\sum_{R_n} \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot(AK\boldsymbol{R}_n+\boldsymbol{R}_n)} = \sum_{\boldsymbol{R}_n} \mathrm{e}^{-\mathrm{i}[(AK)^{-1}+E]\boldsymbol{k}\cdot \boldsymbol{R}_n}$$

$$= N\delta[(AK)^{-1}\boldsymbol{k} + \boldsymbol{k} - \boldsymbol{G}_h] = \begin{cases} N & \text{当}(AK)^{-1}\boldsymbol{k} = -\boldsymbol{k}\text{ 时} \\ 0 & \text{其他情况} \end{cases}$$

上式表明,仅当存在满足 $(AK)^{-1}\boldsymbol{k} = -\boldsymbol{k}$ 的群元时,式(8.6－5)才不为零,为此,我们将 $\sum\limits_{(AK)^2} \to \sum\limits_{(AK)^2}{}'$,式(8.6－5)变成

$$\sum_{B\in AS} \chi^{kp}(B^2) = M(\boldsymbol{k})N \sum_{(AK)^2}{}' \chi^{p}_{G(\boldsymbol{k})}(\{AK \mid \boldsymbol{\tau}\}^2) \tag{8.6－6}$$

与式(8.4－35)相比,得

$$\sum_{\{AK\mid\boldsymbol{\tau}\}^2}{}' \chi^{p}_{G(\boldsymbol{k})}(\{AK \mid \boldsymbol{\tau}\}^2) = \begin{cases} g_0(\boldsymbol{k}) & \Gamma^{kp}\text{ 属情况(a)} \\ -g_0(\boldsymbol{k}) & \Gamma^{kp}\text{ 属情况(b)} \\ 0 & \Gamma^{kp}\text{ 属情况(c)} \end{cases} \tag{8.6－7}$$

其中 $AK\boldsymbol{k} = -\boldsymbol{k}$. 式(8.6－7)就是空间群 S 的不可约表示 Γ^{kp}_{S} 的特征标判别式.

综上所述,色空间群 M 的共表示可以由下列步骤求出:

(1) 将色空间群写成 $M = S + AS$ 的形式,找出反幺正算符 A;

(2) 根据空间群表示理论,将幺正的空间群 S 的不可约表示 Γ^{kp}_{S} 求出来;

(3) 用特征标判别式(8.6－7)判断 Γ^{kp}_{S} 属于哪种情况;

(4) 用属于(b)、(c)的所有不可约表示 Γ^{kp} 写出色空间群 M 的全部不可约表示.

§8.7 多 色 群

本章第1节引入了反对称操作 V,它只可取两个值,即磁矩向上或向下,晶面只可取白色或黑色,从而导出了可以描述磁性晶体对称性的第二、三、四类萨博尼可夫群.若 V 不仅可以取两个值,而是可以取三个值、四个值或六个值,那情况又会怎样呢?如果将 V 取两个值已导出的色群称为**双色群**(因为只有两种颜色的变换),那就可用相同的方法导出三色、四色、六色的点群及空间群,一般可称之为 **p 色群**,其中 p 种颜色的排列是有一定顺序的,例如,三色的排列是红、绿及黄.定义一个色交换算符 R,它的作用是将这三种色循环地变换,即 R 将红变到绿,将绿变到黄,将黄变到红,这样就可形成三类 p - 色群.

第一类 p - 色群就是普通的点群及空间群.

第二类 多色群 G^p 是这样定义的:

$$G^p = G + R_pG + R_p^2G + \cdots + R_p^{p-1}G \qquad (8.7-1)$$

G 是任一普通的点群或空间群,若 G 是点群,就形成为第二类**多色点群**,若 G 为空间群就形成为**多色空间群**.为简便常统称之为**多色群**.从上面的定义看,对于每一个 p 的取值(如 $p=2$、3、4 或 6),都存在32个多色点群及230个多色空间群.

如 H 是某普通点群或空间群 G 的子群,其阶是 $\frac{g}{p}$,g 是群 G 的阶,定义第三类 p - 色群为

$$G^p = \alpha_1H + \alpha_2R_pH + \alpha_3R_p^2H + \cdots + \alpha_pR_p^{p-1}H \quad (8.7-2)$$

式中的 α_1、α_2、…、α_p 是群 G 对子群 H 作陪集展开时的左陪集代表元,即

$$G = \alpha_1 H + \alpha_2 H + \cdots + \alpha_p H$$

显然，α_1 是单位元.

若从布拉维格导出多色布拉维格(如同导出黑白布拉维格那样)，就可以定义出第四类多色空间群.

可以利用普通点群的复的一维表示来导出三色、四色及六色点群，且从互为复共轭的一对一维表示导出的多色点群是一样的. 从 32 个点群的特征标表中发现，仅有 18 对复共轭一维表示，所以，只存在 18 个第三类多色点群.

以点群 $C_{4h}(4/m)$ 为例，其复数的一维不可约表示的特征标表如下：

	E	c_{4z}	c_{2z}	c_{4z}^{-1}	I	Ic_{4z}^{-1}	Ic_{2z}	Ic_{4z}	
${}^1E_g$	1	$-i$	-1	i	1	$-i$	-1	i	$4^{(4)}/m'$
${}^2E_g$	1	i	-1	$-i$	1	$-i$	-1	$-i$	
${}^1E_u$	1	$-i$	-1	i	-1	i	1	$-i$	$4^{(4)}/m$
${}^2E_u$	1	i	-1	$-i$	-1	$-i$	1	i	

不可约表示${}^1E_g$及${}^2E_g$是互为共轭的一维表示，取 c_{4z} 与四色变换算符 R_4 组成反幺正算符，I 却不变，这就构成了四色点群 $4^{(4)}/m'$. 不可约表示${}^1E_u$及${}^2E_u$中的每一个都可用 $c_{4z}R_4$ 组成反幺正算符，同时 I 与双色变换算符组成复合算符，这就构成了四色点群 $4^{(4)}/m$. 现将这两个四色点群的群元列于下：

$4^{(4)}/m'$		$4^{(4)}/m$	
E	I	E	$R_4^2 I$
$R_4 c_{4z}$	$R_4 Ic_{4z}^{-1}$	$R_4 c_{4z}$	$R_4^3 Ic_{4z}^{-1}$
$R_4^2 c_{2z}$	$R_4^2 Ic_{2z}$	$R_4^2 c_{2z}$	Ic_{2z}
$R_4^3 c_{4z}^{-1}$	$R_4^3 Ic_{4z}$	$R_4^3 c_{4z}^{-1}$	$R_4 Ic_{4z}$

在这里，$R_4^2 = R_2$，是双色变换算符. 其他的多色点群都可以用同样的方式导出，这时，具有复数特征标 $\omega(=e^{2\pi i/3})$、$i(=e^{2\pi i/4})$及 $\omega^*(=e^{2\pi i/6})$的群元总是与色变换算符组成复合的反幺正算符. 18 种

多色点群的图示如图 8.6.

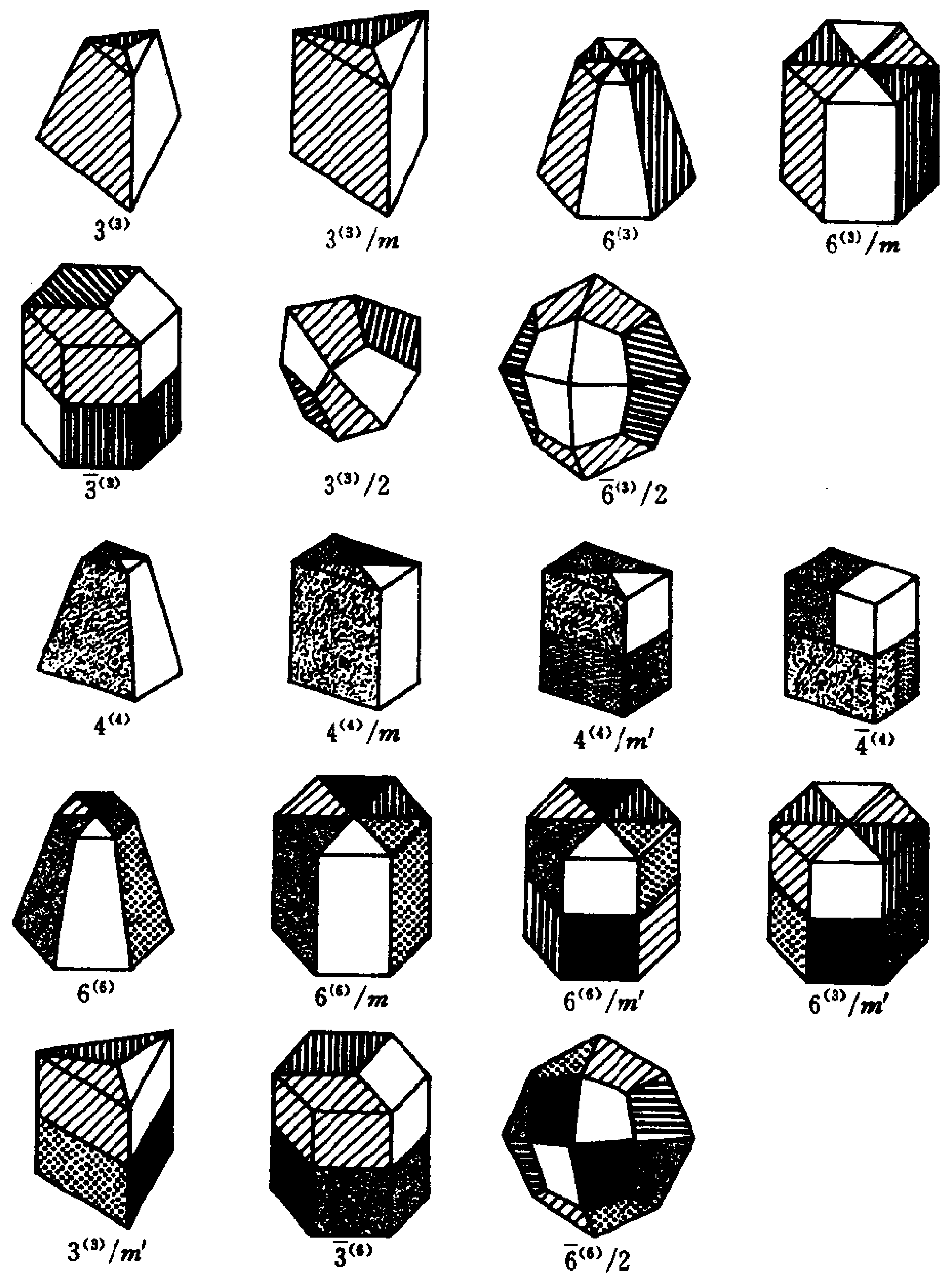


图 8.6　多色点群[13]

用类似的办法也可得到多色平面群(即多色二维空间群).

由于到目前为止仍未确定多色群的用处,所以,在这里也不考虑其表示理论.

习　　题

1. 设非幺正群 $M = S + AS$，Γ 是幺正子群 S 的幺正表示，证明群 M 的共表示 $D\Gamma$ 是个幺正表示.

2. 设 Γ^1 及 Γ^2 是幺正群 S 的两个等价的不可约表示，证明群 $M = S + AS$ 的共表示 $D\Gamma^1$ 及 $D\Gamma^2$ 亦是等价的共表示.

3. 设 Γ 及 Γ^* 是群 S 的两个不等价的不可约表示，证明群 $M = S + AS$ 的共表示也是不等价的.

4. 试写出由点群 D_{4h} 导出的所有黑白点群.

5. 试用下式

$$\sum_{B \in AS} \chi(B^2) = \begin{cases} + g_S & \text{情况(a)} \\ - g_S & \text{情况(b)} \\ 0 & \text{情况(c)} \end{cases}$$

判断点群 D_{2d} 各不可约表示属于哪种情况.

6. 试求色点群 $D_{2d}(D_2)$ 的共表示.

参考书目

[1] Wigner E P. *Group Theory and Its Application to the Quantum Mechanics of Atomic Spactra*. New York: Academic Press Inc. ,1959.

[2] Hamermesh M. *Group Theory and Its Application to Physical Problems*. Massachusetts Addison - Wesley Publishing Company, Inc. ,1962.

[3] Tinkham M. *Group Theory and Quantum Mechanics*, New York: McGraw - Hill Book Company, 1964.

[4] Burns G. *Introduction to Group Theory with Applications*. New York: Academic Press, 1977.

[5] Joshi A W. *Elements of Group Theory for Physicists. 2nd ed*. New York: John Wiley & Sons, 1977.

王锡绂等译.物理学中的群论基础.北京:科学出版社,1982.

[6] Elliott J P, Dawber P G. *Symmetry in Physics* Vol. 1, *Principles and Simple Applications*. London: The MacMillan Press LTD, 1979.

[7] Elliott J P, Dawber P G. *Symmetry in Physics* Vol. 2, *Further Applications*. London: The MacMillan Press LTD, 1979.

仝道容译.物理学中的对称性第一、二卷,北京:科学出版社,1986.

[8] Lax M. Symmetry *Principles in Solid State and Molecular Physics*. New York: John Wiley & Sons, 1974.

[9] Knox R S, Gold A. *Symmetry in the Solid State*. New York: W. A. Benjamin, Inc., 1964.

[10] Mariot L. *Group Theory and Solid State Physics*. (*translated by* Nussbaum A.). Englewood Clibbs, New York: Prentice - hall, Inc., 1962.

[11] Cornwell J F. *Group Theory and Electronic Energy Bands in Solids*. Amsterdam: North Holland, 1969.

[12] Cornwell J F. *Group Theory in physics*, Vol. 1 & Vol. 2, London: Academic Press Inc. (London) LTD. 1984.

[13] Bradley C J, Cracknell A P. *The Mathematical Theory of Symmetry in Solids*. Oxford: Claredon Press, 1972.

[14] Nussbaum A. *Crystal Symmetry, Group Theory, and Band Structure Calculation*.[s.l.]:[s.n.]

[15] Jasswon M A, Rose M A. *Crystal Symmetry: Theory of Colour Crystallography*. New York: John Wiley & Sons, 1983.

[16] Birman J L. *Theory of Crystal Space Groups and Lattice Dynamics*. Berlin Springer - Verlag, 1984.

[17] Cracknell A P. *Group Theory in Solid State Physics*. London: Taylor & Francis LTD., 1975.

[18] Burns G, Glager A M. *Space Group for Solids State Scientists*. New York: Academic Press, 1978.

俞元海,周贵恩译.固体科学中的空间群.北京:高等教育出版社,1984.

[19] Streitwoff H W. *Group Theory in Solid State Physics*. London: McDonald, 1971.

[20] Lax M. *Phys. Rev.*, 1965, **138**: A793—802

[21] J. L. Birman. *Phys. Rev.*, 1966, **150**, 771—782

[22] 谢希德,蒋平,陆奋.群论及其在物理学中的应用.北京:科学出版社,1986.

[23] 王传奎,徐婉棠.半导体学报,1990,**11**(12):896—905

[24] 中科院半导体研究所交流材料.

索　　引

一　　划

二　　划

三　　划

四　　划

五　划

六　划

七 划

八 划

九　划

十 划

十　一　划

十　二　划

十　三　划

十四划以上

［Ｇｅｎｅｒａｌ Ｉｎｆｏｒｍａｔｉｏｎ］
书名＝群论及其在固体物理中的应用
作者＝徐婉棠等
页数＝５１３
ＳＳ号＝１０１８８４７２
出版日期＝１９９９年０６月第１版